MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. SCHNEIDER - New York
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1953, DRITTES HEFT
MIT 58 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 11. AUGUST 1953

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1953

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die zu Jahresbänden von etwa 800 Seiten vereinigt werden. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1953 3. Heft

Inhaltsverzeichnis

Seite

Feigl, F. Development, Present State and Prospects of Organic Spot Test Analysis 157

Riethmüller, H.-U. Emissionsspektroskopische Methoden insbesondere zur Bestimmung von Calcium in biologischem Untersuchungsmaterial 178

Castle, R. N. Optical Crystallographic Properties of Organic Compounds. IV. 196

Duval, C. et **Marly Doan.** Contribution au dosage colorimétrique du Césium 200

Duval C., N. P. Buu-Hoï, Ng. Dat Xoung et **Micheline Jacquinot.** Étude biochimique et micro-analytique de quelques Hydrazides tuberculostatiques 212

Koren, H. und **W. Gierlinger.** Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Sulfid-Ionen 220

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. VII. 226

Bradacs, L. K., Inge-Maria Ladenbauer und **F. Hecht.** Bestimmung des Germaniums mit Hilfe eines radioaktiven Germaniumisotops 229

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Laboratorio da Producão Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

Development, Present State and Prospects of Organic Spot Test Analysis*.

By

F. Feigl.

(Received April 27, 1953.)

From the standpoint of a formal priority, the organic province of spot test analysis is older than its inorganic counterpart because the earliest spot tests were used for the detection of an organic compound. In 1859 *H. Schiff* reported that uric acid can be detected by placing a drop of a water solution of this acid on filter paper which had been impregnated with silver carbonate. Free silver precipitates and the finely divided metal produces a gray to black fleck which stands out prominently against the white paper. This test demonstrated the fundamental possibility of conducting tests in the form of spot reactions on filter paper and by actual trial *Schiff* also showed that this method of procedure permits the attainment of a considerable degree of sensitivity. At the then state of chemical analysis, this was truly a remarkable finding. It coincided with the beginnings of the classical studies by *C. F. Schönbein* and *F. Goppelsroeder*, who in their "capillary analysis" demonstrated the great analytical significance of the spreading of liquids and solutions of organic and inorganic compounds with consequent localized fixation in filter paper of small amounts of the dissolved materials. The publications of these three pioneers obviously contain descriptions of effects which have since been used to the widest extent in spot test analysis. Accordingly, it is logical to inquire why real attention was not given to spot reactions

* This paper soon to be published as chapter I of volume II, 4th ed., of *F. Feigl*'s "Spot Test Analysis", translated by *R. E. Oesper*, issued by Elsevier Publishing Co., Amsterdam, has been presented by the author at the "6th Annual Symposium on Modern Methods in Analytical Chemistry", Louisiana State University, February 2, 1953. We wish to acknowledge the kind permission of Elsevier Publishing Co. for prior publication. The Editor.

on filter paper until a much later date (around 1920), attention which might have led to the founding first of inorganic and then of organic spot test analysis. The correct answer to this question is readily revealed by a consideration of the spot test detection of inorganic materials. It will become apparent that invariably chemical reactions were employed which respond not only to slight, often minimal amounts of a particular material, but which in many cases also make possible its detection in the presence of other substances. Such reactions were fairly uncommon as long as inorganic reagents predominated in inorganic analysis. This situation was not changed until the advent of organic reagents, especially those which give colored reaction products. Only then was it possible to work out numerous sensitive and unequivocal methods of detection and determination. The nickel-dimethylglyoxime reaction, introduced by *L. Tschugaeff* (1905) and *O. Brunck* (1914), has become the classic example of this type of progress. Consequently, the earliest efforts to discover spot reactions were directed particularly toward combining the advantages of organic reagents with those of the *Schönbein-Goppelsroeder* capillary analysis. It was found that when drops of the test- and reagent solution are brought together on filter paper, colored reaction products are fixed on the surface of the paper and produce flecks or rings within a circle wetted by the water, and can thus be distinctly detected. This type of spot tests, in which inorganic and organic reagents can be used, is of course limited to reactions which require neither strong heating or evaporation, nor a highly acidic or basic reaction theater. Consequently, the procedural aspect of spot test analysis received a very useful extension, when it was found feasible to unite drops of the test- and reagent solutions on non-porous surfaces (spot plate, watch glass, micro test tube, etc.) where the limitations no longer apply. A decisive impulse to the development of inorganic spot test analysis came however from the logical but, at the time novel, idea that the restrictive preference for certain kinds of reactions and ways of carrying them out is a handicap. In every case, the sole objective is the discovery and employment of all possibilities through which the highest sensitivity and certainty can be attained with drop reactions. A logical result of this goal was the inclusion and trying out of kinds of reactions which had previously received no or inadequate attention in chemical analysis. Typical examples are: the widespread use of organic compounds as precipitation-, color-, and masking agents; the utilization of catalyses and induced reactions; solid body reactions and reactions in the gas phase; reactions which yield fluorescent products or those which quench fluorescence; interfacial effects (adsorption, capillarity, flotation). Last, but not least, was a proper consideration of the enormous influence of the reaction conditions on the course of the reactions and the physical

nature of the reaction products. In short, and using a terminology which has now been generally accepted, it may be stated that inorganic spot test analysis is the outstanding field of application of specific, selective and sensitive reactions with the objective of solving problems in qualitative microanalysis.

Spot reactions will reveal as little as 0.001—10 micrograms of material (solid or in drops of a solution). Those low "limits of detection or identification" correspond, insofar as solutions are being examined, to great dilutions or low concentrations ("dilution- or concentration limit" respectively). If these limits of identification can be attained with spot tests, it is proper to speak of micro tests*. It is evident that only larger amounts of material will respond to less sensitive spot reactions. The latter are evaluated by their applicability to microanalytical problems. The experimentally determined identification limit and limiting concentration are guides in this appraisal.

Spot test analysis presents a very important problem, namely, what determines the specificity, selectivity and sensitivity of chemical tests, in other words, what factors influence these characteristics in the positive and negative direction? The scientific treatment of this problem constitutes the province of the "chemistry of specific, selective and sensitive reactions". This field of experimental chemistry includes the consideration of the numerous relations of analytical chemistry to other areas of chemistry, and studies suggested by spot test analysis (especially the search for new organic reagents) have brought the importance of this field to the attention of chemists[1].

Although inorganic spot test analysis developed relatively fast, its development was gradual nevertheless and some time elapsed before its usefulness in semimicro- and microanalysis was extensively appreciated. Consequently, it is understandable why not much attention was given to the applicability of spot reactions to the detection of organic compounds until such time (since about 1930) as the important foundations of inorganic spot testing had already been laid and the fundamental conditions of its further development recognized. Today the number of spot reactions, which can successfully be applied in qualitative organic analysis,

* Many spot reactions are the equal of the crystal precipitations of the classical microanalysis with respect to quantity sensitivity (detection limits) and in most cases they are superior to the latter with regard to concentration sensitivity (concentration limit). Nonetheless, identifications by means of spot reaction are frequently called semimicro tests in Anglo-Saxon countries. This obviously incorrect designation originated in the fact that for many years microanalysis was identified with micromanipulation. However, the objective of qualitative microanalysis is the identification of extremely small quantities of material, no matter what particular technique is employed. Precisely this point was very impressively demonstrated by spot reactions.

has become large enough to justify the use of the term "organic spot test analysis", and all the more so because every indication points to the deepening and widening of this field.

Organic spot testing likewise strives to attain microanalytical goals, and therefore all possibilities must be explored in order that the specificity, selectivity and sensitivity of the particular test may be brought to a maximum. In this connection, it must not be forgotten that when dealing with organic compounds, the objective of the analysis and the analytical utilization of chemical reactions should be considered from standpoints which differ from those adopted with respect to inorganic compounds. In qualitative inorganic analysis the aim is to detect metallic and non-metallic elements and it is practically always possible to do this by chemical means. In contrast, in qualitative organic analysis the detection of elements has only an orienting value, because the important goal is the detection of particular compounds or the identification of characteristic groups in organic compounds, whose ultimate constituents are usually known. Chemical methods cannot contribute beyond a limited extent to the solution of these two problems, especially the former. The reason resides not only in the enormous number of organic compounds and the variety in their architecture. The decisive factors are that with many organic compounds chemical changes occur under conditions which cannot be realized in analytical work, and furthermore a uniform mode of reaction is encountered incomparably more often than with inorganic ions. Consequently, specificity and selectivity are much rarer in tests for organic compounds than in inorganic identifications, and separation processes, such as those successfully used in the systematic qualitative inorganic scheme in the form of group precipitations, do not exist in qualitative organic analysis. Most tests for organic materials depend on the participation of certain groups in chemical reactions; but entirely apart from the fact that many important groups are not reactive, it must be kept in mind that the detection of groups gives information only about a certain region of the molecule of an organic compound. Therefore, reliable identifications of individual compounds by purely chemical tests are infrequent. As a rule, appeal must be made also to physical methods based on the determination of physical properties related to the structure and size of the organic molecule. Despite these limitations, chemical tests have a considerable practical importance in organic analysis. Problems whose solution is facilitated by analytical procedures seldom involve totally unknown materials or artificial mixtures. The available information regarding origin, method of preparation, intended use, etc., as well as the color, form of aggregation, etc. of the sample almost invariably give clues as to the direction the examination should take. Frequently, the analyst is not asked to detect a particular compound,

but is required merely to find out whether members of a particular class of compounds are present. For this latter purpose, it is often sufficient to prove the presence of a given group, or even given elements. Accordingly, chemical methods can contribute a great deal to the solution of many of the problems encountered in the study of organic materials. Consequently, efforts must be made to discover as many reactions of organic compounds as possible, which may be valuable as analytical aids.

As outlined above, the objectives and problems of qualitative inorganic analysis are quite different from those of qualitative organic analysis. Frequently there is also a difference with respect to the reaction milieu and the mode of reaction. The analytical employment of reactions of inorganic compounds involves ionic reactions almost exclusively, but this is not true of organic compounds. Although water-soluble organic acids, bases, and salts and their corresponding reactive ions are known, the majority of organic compounds are non-ionogens of hydrophobic character, and the aqueous medium does not play the dominant rôle in their reactions as it does in inorganic analysis. Many organic compounds react only when dissolved in organic liquids, or in the gas phase, in melts, and non-homogeneous systems. As a rule, such reactions proceed much slower than ionic reactions in aqueous solution, they are incomplete, and frequently are accompanied by side reactions. Despite these handicaps, molecular reactions of organic compounds deserve every attention, because on occasion they provide an entirely satisfactory substitute for their lack of reactivity in water solutions.

The use of organic reactions in analysis is still inconsiderable in comparison with their widespread employment in preparative chemistry. However, procedures are known also for the detection of many organic compounds and consequently for the groups they contain, and these tests can be applied, directly or with proper modifications or additions, in organic spot test analysis. It should be noted that the importance of the special working techniques generally used in spot testing should not be overrated. The working with drops of a solution is admittedly a very essential part of spot test analysis and superficially it appears to be its most characteristic feature. However, spot testing owes its development not solely to its peculiar technique, but primarily to the efforts to find suitable subjects for this technique. This means the search for reactions which can be used for analytical purposes. The consideration of the facts and findings of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions renders excellent service in this connection.

Organic spot test analysis can be discussed under three headings, each with distinct objectives, and, in accord with their importance, separate chapters are devoted to them in this text. They are:

1. The identification of nonmetallic and metallic elements and the proof of the basis or acidic character, and also the possible redox functioning of organic compounds.

2. The identification of certain groups (the socalled functional groups) included in the molecule of organic compounds.

3. The identification of individual organic compounds.

The solution of the problems cited in 1. involves the use of "preliminary" tests, whose relations with inorganic spot reactions are the most distinct and closest of all. For example, the test for elements in organic compounds and in salts of organic acids and bases requires first of all a disintegration of the sample by wet or dry methods, followed by detection of the characteristic fission products through suitable methods borrowed from inorganic spot testing. Spot tests can be applied directly to determine the basic or acidic character of organic compounds and for testing their ability to participate as principals in redox reactions. Some of the preliminary tests, which have already been conducted along spot testing lines, will doubtless be susceptible to improvement. On the other hand, problems of a fundamentally new kind, for whose solution preliminary tests could be useful, are hardly to be expected, unless the limitation, adopted in this book, of separating preliminary tests from the detection of functional groups is abandoned. No plausible reason for giving upthis divisory principle has been advanced.

Even though preliminary tests are extremely valuable adjuncts to the chemical examination of organic materials because, with little expenditure of material and time, they yield important clues for the tests to be undertaken subsequently, nevertheless the real province of qualitative organic analysis, and hence also of organic spot test analysis, is the detection of certain groups in organic compounds, and the identification or detection of individual compounds. Without exception, chemical procedures for the solution of these problems are based on the fact that organic compounds enter into chemical reactions not as whole individuals but through the action of certain groups. There are two ways of utilizing such reactions: If groups are present, which react in such fashion that addition compounds, salts, condensation-, oxidation-, or reduction products are formed, which because of color, solubility, etc. can serve for the identification of the starting material or the groups contained in it, it is permissible to speak of "direct" tests. In contrast, the "indirect" tests make use of the reactivity of certain groups to arrive at compounds which in their turn can be identified by salt-formation, condensation, etc. Usually, indirect tests involve the use of operations which are commonly employed in preparative organic chemistry for the tearing down, building up, and transformation of compounds.

It need hardly be stressed that direct or indirect tests used in spot test analysis must be satisfactory with respect to sensitivity and reliability,

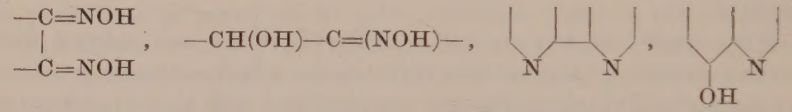
and they also must meet the requirement of being quickly conducted in a satisfactory fashion with amounts of material of the order of micrograms–milligrams. It is particularly essential that the preparative operations required in indirect tests be such as can be accomplished without much apparatus and loss of material. Consequently, in organic spot test analysis it is often necessary to forego the use of reactions which lead to the goal when carried out on a macro scale. It appears here, precisely as in inorganic spot test analysis, that it by no means follows that analytical macro methods can be taken over directly as a matter of course. The reverse process, namely the adoption of the methods of spot testing on the macro scale is possible far more often, though not always. This special position of the methods of spot test analysis is based not merely on their special technique, but above all in the setting up of specificity, selectivity and sensitivity as the prime analytical objective.

With respect to the analytical utility of direct and indirect tests, it seems natural to assume that direct tests, which are more rapid, are also more sensitive, since they are not burdened with the supplementary operations and the consequent inevitable losses of material involved in the indirect tests. On the other hand, precisely because of the supplementary steps, the indirect tests would be expected to have a lower sensitivity, but instead a greater specificity or selectivity. All experience shows however that so far as sensitivity is concerned, this assumption is an unreliable generalization, which need not be taken seriously either in the use of known direct or indirect tests, or in the search for new ones. Both types of tests are of equal value in spot test analysis, provided they meet the requirement of sensitivity and reliability.

What was said concerning the past and present development of inorganic spot test analysis holds also for its organic counterpart. It is mostly a matter of adapting known macroanalytical tests to spot testing, and of finding new tests. Frequently the two objectives are closely related, since a knowledge of or the classification of the chemistry of a test leads naturally to its improvement, which may then have the character of a new test. The adaptation of known tests has not yet received the attention it deserves, and much fruitful work along this line can be confidently expected. Color reactions, whose chemistry is known, should be particularly considered in this connection, because such studies will lead to an understanding of the details of the procedure, and also give a certain measure of guidance relative to specificity and selectivity, points which of course still need to be investigated. Furthermore, the literature of analytical chemistry contains descriptions of many color reactions between organic compounds, usually in the presence of concentrated acids and alkalies, reactions which obviously were discovered

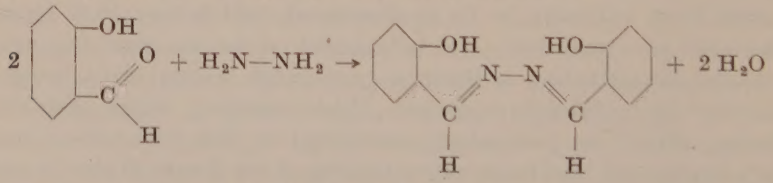
empirically or accidentally. When these are tested to determine their possible use in spot test analysis, studies should also be undertaken to elucidate their chemical bases. Both endeavors would contribute to the removal of the doubt, which still exists in many quarters, regarding the reliability of color reactions in organic analysis.

Very useful suggestions for the working out of new direct tests are obtained by considering studies dealing with the analytical employment of the ability of acid and basic organic compounds to form salts with inorganic ions. On the basis of such investigations, which occupy a broad field of interest in the chemistry of specific, selective and sensitive reactions, it can now be stated with assurance that analytically useful effects of organic reagents can invariably be attributed to the presence and activity of certain groups in the molecule of the compound in question. Accordingly, if by virtue of their groups,



dioximes, acyloinoximes, derivatives of α,α'-dipyridyl and 8-hydroxyquinoline react sensitively and in selective fashion with certain metal ions to yield colored insoluble or soluble salts, then this salt-formation can almost always be applied conversely to the detection of the particular groups of the organic reagent. This is nothing more than an application of the long-standing principle that binary reactions can be used analytically for each of the reactants. Pertinent examples will be found in the practical sections of this text.

It is readily apparent that the employment of binary reactions for the detection of either of the reaction partners is not limited to the formation of salts, but must hold also for other types of reactions. The following example illustrates this point. A sensitive and specific test for hydrazine is based on its practically instantaneous condensation with salicylaldehyde to yield light yellow salicylaldazine[2]:



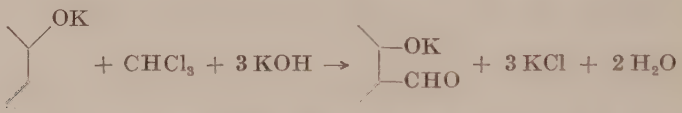
This condensation occurs in the form of a precipitation reaction when an aqueous solution of salicylaldehyde is added to acid solutions of hydrazine salts. The salicylaldazine shows an intense yellow green fluorescence in ultraviolet light, permitting the ready recognition of small quantities of this product[3]. (The condensation products of *m*- and *p*-hydroxybenzal-

dehyde do not fluoresce.) As was to be expected, the formation of fluorescent salicylaldazine can be used conversely for the detection of salicylaldehyde and of compounds which split off hydrazine (e. g., hydrazides of acids)*. The use of the condensation of hydrazine can be carried a step farther if consideration is given to the findings of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions relative to the activity of certain groups in organic compounds. In accord with the concept of group action, it could be expected that since all *o*-hydroxyaldehydes contain the same functional group as salicylaldehyde, they too would necessarily condense with hydrazine and yield fluorescent aldazines. This was found to be the case; most of the fluorescence hues are the same and the sensitivities of these spot test reactions are so satisfactory that it was possible to develop a general test for *o*-hydroxyaldehydes, which can be successfully applied to even very complicated members of this class of compounds*.

The use of reactions of the general type $A + B \rightarrow C$ for the detection of either A or B, carries far greater significance for qualitative organic analysis than for qualitative inorganic analysis. If A or B (or both) are organic compounds, there exists a fundamental possibility of detecting A or B, not only through the production of C, but also through the occurrence of all reactions which lead to A or B. Consider the case in which A is an organic reagent, which responds not only to certain inorganic ions, but, conversely, is also detectable by means of these ions. Then the following conclusion is in order: the preparation of the reagent is accomplished through a stoichiometrically defined reaction or through a series of reactions which proceed from certain organic compounds. Therefore, if the material to be investigated is subjected to the conditions of the preparation of the organic reagent in question, and if the formation of C can be detected, then the organic starting materials, or the functional groups contained in them, will also have been detected. When this principle is observed, there is found to be a direct connection to modern investigational studies, whose objective is both the clarification of the action of known reactions as well as the discovery of new, specific, selective and sensitive organic reagents for inorganic ions. Thanks to such researches, there are now available a large number of effective organic reagents, and the discovery of still others is definitely assured. Consequently, there are excellent prospects of basing indirect tests for organic compounds, or groups contained in them, on syntheses of organic compounds, which, in their turn, are easy to detect. The possibility of low yields in the particular synthesis need not be a deterrent; this defect, which is due to the occurrence of parasitic side reactions, can obviously

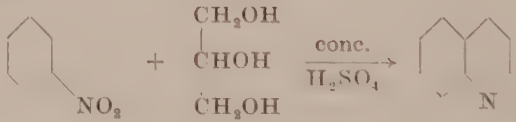
* Hitherto unpublished studies.

be compensated if a sensitive test for the desired product of the synthesis is available. Furthermore, the reason for poor yields in organic syntheses often stems from the need of isolating and purifying not only the end-product but also the intermediates, and these operations inevitably are accompanied by losses. For the most part, such losses need not enter into consideration here, because neither isolation or purification are necessary when the objective is merely to detect or identify the products of a synthesis. An excellent example of an indirect test accomplished through the synthesis of a characteristic organic compound displaying a sensitive reaction, is again provided by the formation of the fluorescent aldazines by condensation of hydrazine with *o*-hydroxyaldehydes. These aldehydes can be prepared from phenols (with a free *ortho*-position) by means of the familiar *Reimer-Tiemann* reaction, which has been widely used in preparative organic chemistry since its discovery in 1875. In this procedure, phenols and chloroform are refluxed for a considerable time with strong caustic solutions; the following net reaction occurs:



As a rule, the *Reimer-Tiemann* reaction gives low yields of *o*-hydroxyaldehydes, and this fact, together with the relative complexity of the procedure, would seemingly present little promise of satisfactorily realizing the synthesis with only small quantities of phenol. However, it was found that if chloroform is added to an alkaline solution of a phenol or to a solid alkali phenolate, and the chloroform is then evaporated, the quantity of *o*-hydroxyaldehyde produced is sufficient to be detected by the formation of the fluorescent aldazine. On the basis of this finding, it was possible to arrive at a new test for phenols with a free *ortho*-position, since the reaction can be successfully conducted with as little as one drop of the solution being tested for phenol*.

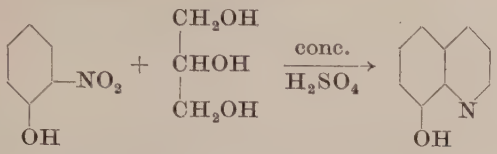
The familiar *Skraup* synthesis of quinoline (1882) pointed to the possibility of a new test for glycerol. This reaction, which fundamentally can be expressed:



was of no value as a means of detecting glycerol so long as there was no suitable specific test for quinoline.

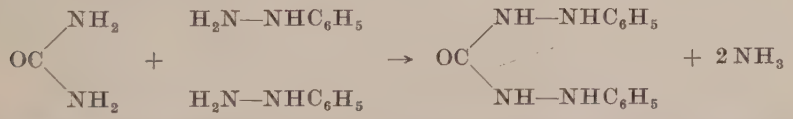
* Hitherto unpublished studies.

However, if *o*-nitrophenol is used, then



This product (oxine) is a widely used precipitant for numerous metal ions[7], yielding light yellow inner complex salts which, in most instances, give an intense yellow-green fluorescence in ultraviolet light. As could be seen in advance, the oxine can be detected through the production of fluorescent oxinates. This indirect test for glycerol* is so sensitive that it reveals the formation of oxine when as little as one drop of a dilute solution of glycerol is warmed with *o*-nitrophenol and concentrated sulfuric acid. After the oxine has been synthesized in this fashion, the fluorescent metal oxinate is obtained by making the reaction mixture basic and adding a magnesium or aluminum salt. It should also be noted that oxine produces fluorescent salts not only by reaction with Mg^{+2}, Zn^{+2}, and Al^{+3} ions, but the same fluorescence effects as are displayed by the formula-pure oxinates are obtained when it is adsorbed by coming into contact with the hydroxides or oxides of these metals. Derivatives of oxine, including the water-soluble sulfonic acids, which do not function as precipitants, are likewise chemically adsorbed with fluorescence. These adsorption effects can be utilized in sensitive drop reactions for 8-hydroxyquinoline and its derivatives[5]. They, like the fluorescent aldazines of *o*-hydroxyaldehydes, prove that the fluorescence depends on the presence and activity of particular groups in organic compounds, and hence can be called on for the detection of these groups.

As a final example, reference is made to the interesting tests which have grown out of the long known synthesis of diphenylcarbazide (*Skinner* and *Ruhemann*, 1888) which is produced by the condensation of phenylhydrazine and urea:



In qualitative inorganic analysis, diphenylcarbazide serves as a very sensitive reagent for quite a few metal ions, with which it produces colored inner complex salts. Since nickel diphenylcarbazide is produced with neutral and ammoniacal nickel solutions, and the violet product, which is insoluble in water, dissolves readily in ether, chloroform, etc., the occurrence of the condensation can be readily demonstrated through

* Hitherto unpublished studies.

on filter paper until a much later date (around 1920), attention which might have led to the founding first of inorganic and then of organic spot test analysis. The correct answer to this question is readily revealed by a consideration of the spot test detection of inorganic materials. It will become apparent that invariably chemical reactions were employed which respond not only to slight, often minimal amounts of a particular material, but which in many cases also make possible its detection in the presence of other substances. Such reactions were fairly uncommon as long as inorganic reagents predominated in inorganic analysis. This situation was not changed until the advent of organic reagents, especially those which give colored reaction products. Only then was it possible to work out numerous sensitive and unequivocal methods of detection and determination. The nickel-dimethylglyoxime reaction, introduced by *L. Tschugaeff* (1905) and *O. Brunck* (1914), has become the classic example of this type of progress. Consequently, the earliest efforts to discover spot reactions were directed particularly toward combining the advantages of organic reagents with those of the *Schönbein-Goppelsroeder* capillary analysis. It was found that when drops of the test- and reagent solution are brought together on filter paper, colored reaction products are fixed on the surface of the paper and produce flecks or rings within a circle wetted by the water, and can thus be distinctly detected. This type of spot tests, in which inorganic and organic reagents can be used, is of course limited to reactions which require neither strong heating or evaporation, nor a highly acidic or basic reaction theater. Consequently, the procedural aspect of spot test analysis received a very useful extension, when it was found feasible to unite drops of the test- and reagent solutions on non-porous surfaces (spot plate, watch glass, micro test tube, etc.) where the limitations no longer apply. A decisive impulse to the development of inorganic spot test analysis came however from the logical but, at the time novel, idea that the restrictive preference for certain kinds of reactions and ways of carrying them out is a handicap. In every case, the sole objective is the discovery and employment of all possibilities through which the highest sensitivity and certainty can be attained with drop reactions. A logical result of this goal was the inclusion and trying out of kinds of reactions which had previously received no or inadequate attention in chemical analysis. Typical examples are: the widespread use of organic compounds as precipitation-, color-, and masking agents; the utilization of catalyses and induced reactions; solid body reactions and reactions in the gas phase; reactions which yield fluorescent products or those which quench fluorescence; interfacial effects (adsorption, capillarity, flotation). Last, but not least, was a proper consideration of the enormous influence of the reaction conditions on the course of the reactions and the physical

nature of the reaction products. In short, and using a terminology which has now been generally accepted, it may be stated that inorganic spot test analysis is the outstanding field of application of specific, selective and sensitive reactions with the objective of solving problems in qualitative microanalysis.

Spot reactions will reveal as little as 0.001—10 micrograms of material (solid or in drops of a solution). Those low "limits of detection or identification" correspond, insofar as solutions are being examined, to great dilutions or low concentrations ("dilution- or concentration limit" respectively). If these limits of identification can be attained with spot tests, it is proper to speak of micro tests*. It is evident that only larger amounts of material will respond to less sensitive spot reactions. The latter are evaluated by their applicability to microanalytical problems. The experimentally determined identification limit and limiting concentration are guides in this appraisal.

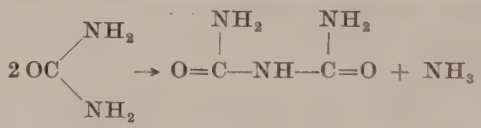
Spot test analysis presents a very important problem, namely, what determines the specificity, selectivity and sensitivity of chemical tests, in other words, what factors influence these characteristics in the positive and negative direction? The scientific treatment of this problem constitutes the province of the "chemistry of specific, selective and sensitive reactions". This field of experimental chemistry includes the consideration of the numerous relations of analytical chemistry to other areas of chemistry, and studies suggested by spot test analysis (especially the search for new organic reagents) have brought the importance of this field to the attention of chemists[1].

Although inorganic spot test analysis developed relatively fast, its development was gradual nevertheless and some time elapsed before its usefulness in semimicro- and microanalysis was extensively appreciated. Consequently, it is understandable why not much attention was given to the applicability of spot reactions to the detection of organic compounds until such time (since about 1930) as the important foundations of inorganic spot testing had already been laid and the fundamental conditions of its further development recognized. Today the number of spot reactions, which can successfully be applied in qualitative organic analysis,

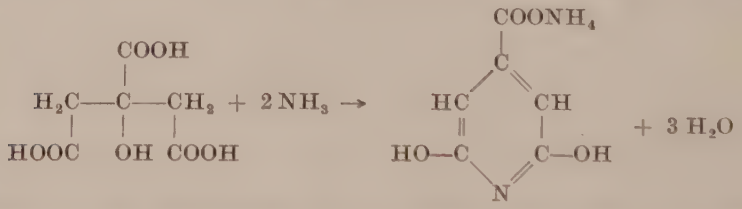
* Many spot reactions are the equal of the crystal precipitations of the classical microanalysis with respect to quantity sensitivity (detection limits) and in most cases they are superior to the latter with regard to concentration sensitivity (concentration limit). Nonetheless, identifications by means of spot reaction are frequently called semimicro tests in Anglo-Saxon countries. This obviously incorrect designation originated in the fact that for many years microanalysis was identified with micromanipulation. However, the objective of qualitative microanalysis is the identification of extremely small quantities of material, no matter what particular technique is employed. Precisely this point was very impressively demonstrated by spot reactions.

acid is also formed when a mixture of sulfosalicylic acid (m. p. 120°) or any other sulfonic acid and methylenedisalicylic acid (m. p. 238°) is heated to 150°. (In this way, 5 μg sulfosalicylic acid can be detected by means of a drop reaction*.) It is natural to suppose that the sulfosalicylic acid reacts by producing sulfur trioxide, and the latter then reacts with methylenedisalicylic acid in the same ways as concentrated sulfuric acid. However, this is not the case. The red formaurindicarboxylic acid can be produced by heating the mixture of sulfosalicylic and methylenedisalicylic acid to only 100°, or to 120°, the melting point of sulfosalicylic acid. Consequently, in the sulfosalicylic acid-methylenedisalicylic acid system, the same reaction may occur either as a solid-solid reaction, as a solid-melt reaction, and as a solid-gas reaction.

Similar types of reaction are likewise possible in the system: citric acid (m. p. 152°)—urea (m. p. 132°). The ammonium salt of citrazinic acid, which has a blue fluorescence, is produced by heating this mixture to 150°[6]. The fluorescence reaction, which will reveal as little as 2 μg citric acid, involves two partial reactions. First of all, biuret and ammonia are formed when urea is heated above its melting point:



The superheated ammonia generated in this decomposition can react directly with citric acid and produce the ammonium salt of citrazinic acid by the reaction:



According to this representation, we are dealing with a solid-gas reaction, or, if it is assumed that the citric acid is melted, with a gas-melt reaction. It has now been found that the fluorescent citrazinic acid is likewise formed when the mixture of citric acid and urea is heated to only 110–120°, i. e., below the melting point of either of the reactants. It was found*, in addition, that the non-fusing alkali- and alkaline earth citrates likewise react under these same conditions to produce fluorescent alkali salts of citrazinic acid.

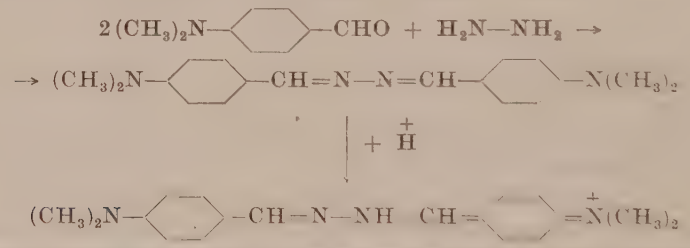
* Hitherto unpublished studies.

These reactions in the sulfosalicylic acid-methylenedisalicylic acid and citric acid (citrate)-urea systems reveal two important facts. Firstly, they demonstrate the analytical usefulness of the participation of organic compounds in fusion and sintering reactions; secondly, they show that the respective chemical reaction can occur even at temperatures below the decomposition temperature of a thermally decomposable compound. This latter fact signifies that a readiness to react can be manifested by a low-melting compound even in temperature regions which heretofore have not been thought worth studying. Hence, it may be expected that organic compounds with low melting- and decomposition points can, through fusion or sintering, enter into chemical reactions which are not realizable in the wet way. Interesting prospects for the development of new direct and indirect tests in organic analysis are thus opened, and especially in organic spot test analysis.

Characteristic examples in even the earliest contributions to spot test analysis indicated the possibilities of extensions of "fluorescence analysis". For a long time, the latter restricted itself primarily to registering chance fluorescences of organic and inorganic compounds, whereby data were obtained which are of importance in the testing of materials, determinations of origins, etc. The extension motivated by spot test analysis consisted essentially of including a stoichiometrically defined production of fluorescent products as a test for one of the compounds participating in the particular reaction. The mode of reaction is irrelevant here; the procedure may involve the formation of soluble or insoluble salts, condensation products, etc. It is essential either that fluorescent products be formed through the reaction of non-fluorescent materials, or that there be a characteristic change of the fluorescence hue in a fluorescing system. Such fluorescence reactions make direct tests possible. One method of employing fluorescence reactions for indirect tests is to produce, by suitable methods, non-fluorescent compounds, which can then in turn be detected by fluorescence reactions. The tests for *o*-hydroxyaldehydes, glycerol, and citric acid, which were discussed above, demonstrate the usefulness of this procedure in organic spot test analysis. In general, direct and indirect tests based on fluorescence reactions go far toward satisfying the requirements of selectivity and sensitivity. A limitation is imposed however by the fact that many organic compounds are fluorescent in their own right, or sometimes because of traces of impurities of unknown nature. Furthermore, non-fluorescent compounds can quench fluorescence by absorbing ultraviolet light. Such interferences are especially serious near the detection limits of fluorescence reactions. Some relief is afforded by comparison tests, by isolating the fluorescent compounds, and by observing the behavior of fluorescent materials when subjected to p_H changes, which frequently are accompanied

by characteristic alterations in the fluorescence or by a disappearance of the fluorescence.

Although not much evidence is available as yet, it does appear that the fluorescence of a compound is sometimes dependent on its phase state and degree of dispersion. This point is illustrated by the metal oxinates and also by the condensation products of hydrazine with *o*-hydroxyaldehydes. The former fluoresce both in the solid state and when dissolved in organic liquids. In contrast, the aldazines of the *o*-hydroxyaldehydes fluoresce only in the solid state, and not at all, or only to a minimum extent, when dissolved in ether, chloroform, etc. The dependence of fluorescence of compounds on their phase state and degree of dispersion merits consideration here, because an eventual use of this relation contributes to the enhancement of the specificity or selectivity of fluorescence reactions. Far more significance attaches to the development of fluorescence resulting from the adsorption of non-fluorescent soluble or insoluble compounds. The following example shows that this can happen: hydrazine condenses with *p*-dimethylamino-benzaldehyde and yields a water-insoluble yellow aldazine which dissolves in acids with production of an orange quinoidal cation[7]:



Neither the insoluble aldazine or its colored solution in acids is fluorescent. However, if a drop of the orange solution is placed on filter paper, a red (not orange) fleck is formed, which fluoresces luminously red in ultra-violet light, and assumes a blue-green fluorescence when spotted with alkali or ammonia (whereby the aldazine is produced). Obviously the explanation is that a fluorescence is produced through the adsorption on filter paper of non-fluorescent ions or molecules. The importance to organic spot test analysis of the discovery of fluorescence effects of this kind in which filter paper functions somewhat as an active participant, hardly needs to be stressed. The phenomenon of "adsorption fluorescence" is not only of theoretical importance but it has analytical values. It served as the basis of a spot test for hydrazine in solutions diluted to 1:50000000 and also of a spot test for the hydrazides of carboxylic acids[8].

The foregoing examples have shown the existence of new or hitherto little considered possibilities of using reactions of organic compounds for analytical purposes. Of course it is not implied that the previous

methods of employing organic reactions should be relegated to the rear. The classic methods of qualitative organic analysis and their improvement will continue to play an important part in the development of organic spot test analysis. For this reason it seems well to give here a general survey of the most important types of reaction which deserve attention in the employment of and search for new direct and indirect tests for organic compounds (or the identification of groups contained in them).

I. Direct Tests.

a) Precipitation and color reactions (including fluorescence reactions) with inorganic or organic reagents in aqueous or organic media.

b) Reactions in the gas phase with dissolved or solid reagents.

c) Reactions of solids with solutions.

d) Reactions of solids with gases.

e) Reactions of solids with melts.

f) Reactions of solids with solids.

g) Catalysis reactions, in which the material to be detected acts as catalyst.

h) Adsorption effects.

II. Indirect Tests.

a) Degradation (thermal, hydrolytic, oxidative, reductive) with formation of cleavage products which are detectable by I (a–h).

b) Syntheses, which lead to compounds detectable by I (a, g, h).

c) Ascertainment of the blocking of the reactivity of particular groups (masking of reactions given in I a).

The great majority of the direct and indirect tests used in organic spot test analysis are satisfactory with respect to sensitivity (limits of identification and concentration limit). As an average, the identification limits attained lie between 0.4–10 micrograms of the sought material per drop (0.05 ml) and fractions of a milligram can still be detected by even the least sensitive spot tests. In general, spot reactions will reveal inorganic materials with greater sensitivity than organic substances. The reason for this difference resides in the fact that direct sensitive ionic reactions are encountered relatively seldom in tests for organic materials, and molecular reactions between organic compounds are frequently incomplete and often are accompanied by side reactions. It should also be noted that limits of identification are given in micro-gram quantities of the organic compounds and not in micro-grams of the particular reacting group; consequently, a high molecular weight "loads" the identification limit. The sensitivity of spot reactions can be raised (sometimes by powers of ten) by refining the technique (microdrops, working in glass capillaries, magnification, etc.). However, for many

purposes it is sufficient to follow the procedures given in this text, which does not prescribe micromanipulations. The directions are adequate both for a refinement of the tests as well as for carrying them out in the form of test tube reactions*.

In many cases there is a total or partial lack of information regarding the specificity and selectivity of direct and indirect tests for organic compounds or the groups they contain. There have been practically no studies of the lowering of the sensitivity of tests by seemingly indifferent accompanying materials, an effect often encountered in inorganic analysis. The lack of such information is related to the fact that the enormous number of organic compounds makes it incomparably more difficult to review the tests in this field than in the inorganic field. However, it may be anticipated that with growing interest in organic spot test analysis and its application to the detection of organic compounds in mixtures, new facts will be uncovered relative to specificity, selectivity and sensitivity. Chemical methods do not have the same reliability in organic analysis, and hence not in organic spot test analysis, as in inorganic analysis. Nevertheless, in view of past and present experiences, it may be expected that spot reactions will render excellent service in solving special problems arising in the chemical testing of organic materials, and that they will be found to be equal and sometimes even superior to the corresponding macromethods. The economy in material, time and labor accompanying the use of spot reactions is of course a special advantage. It is self-evident that the organic spot test analysis, which limits itself exclusively to chemical methods, cannot be nearly as serviceable as the classical organic analysis, which does not hesitate to enlist physical methods. For the latter, chemical methods constitute a kind of preliminary examination whose objective is to provide information about preparative measures to be taken for the isolation of compounds and preparation of derivatives, which can be definitely identified by physical methods. Since the extension of organic spot test analysis requires the improvement of existing methods and the discovery of new tests, it seems certain that efforts along these lines will also enrich the chemical methods of classical organic analysis. Even now, the experiences gained from organic spot test analysis in the examination of organic materials have proven very useful supplements to the statements contained in the standard works[9–17].

When dealing with organic spot test analysis, it must always be remembered that it is and must be more than mere technique, description of procedures, and a collection of recipes. The purely manual aspect, which plays such a particularly important rôle in spot test analysis, deals

* Chapter II of Volume I of the authors "Spot Test Analysis" should be consulted regarding the necessary apparatus and manipulations.

with the conducting of specific, selective and sensitive tests. However, an exact knowledge of the chemistry of the reactions involved and the reasons for all the steps taken is indispensable to a real understanding of a procedure, through which the specificity, selectivity and sensitivity can be brought to a maximum. In this way, analytical labors become experimental chemistry conducted on genuine scientific lines and thus come to stand in close relation to many provinces of chemistry.

Summary.

Organic spot test analysis, like its inorganic counterpart, uses chemical reactions which, when carried out in the form of drop reactions under proper conditions, permit to obtain a maximum of specificity, selectivity and sensitivity. Therefore, a successful application of spot reactions in qualitative organic analysis was only possible after deepening our knowledge concerning the achievement of specificity, selectivity and sensitivity of chemical tests. The basis therefore has been furnished by researches on the development of inorganic spot test analysis.

Differences as to goals and problems between inorganic and organic spot test analysis are discussed; the latter has the following principal tasks in application and research:

(1) Preliminary tests for the identification of nonmetallic and metallic elements, solubility, proof of the basic or acidic character, redox functioning etc.

(2) The identification of certain groups (the socalled functional groups) included in the molecule of organic compounds.

(3) The identification of individual organic compounds.

The solution of the problems cited in (1) involves already known methods of inorganic spot test analysis. For those under (2) and (3) direct and indirect methods are possible, using experiences of the inorganic analysis concerning the application of organic reagents.

Special attention deserves the participation of a material to be tested in syntheses which lead to organic reagents, whose effect is known from inorganic analysis. Even syntheses with but little yield can be used, provided that the synthetized organic reagent can be tested with high sensitivity. Interesting relations between qualitative organic analysis and the research for new organic reagents in inorganic analysis are disclosed.

Several kinds of reaction are mentioned which are of importance in direct and indirect methods of organic spot test analysis, as for instance reactions of solids, fluorescence effects, etc.

The possibility to follow new, or little frequented, paths in organic spot test analysis is exemplified by some still unpublished results of research.

Zusammenfassung.

Die organische Tüpfelanalyse verwertet in gleicher Weise wie ihr anorganisches Gegenstück chemische Umsetzungen, bei deren Durchführung in der Form von Tropfenreaktionen und unter geeigneten Bedingungen ein Maximum an Spezifität, Eindeutigkeit und Empfindlichkeit von Nachweisen erreichbar ist. Eine erfolgversprechende Anwendung von Tüpfelreaktionen in der qualitativen organischen Analyse war demnach erst möglich nach Vertiefung unserer Kenntnisse über das Zustandekommen von Spezifität, Eindeutigkeit und Empfindlichkeit bei chemischen Nachweisen. Hierzu haben Arbeiten zum Ausbau der anorganischen Tüpfelanalyse die Grundlage geschaffen.

Es werden die Unterschiede in Zielen und Problemen der anorganischen und organischen Tüpfelanalyse besprochen; letztere hat folgende prinzipielle Aufgaben in praktischer Anwendung und Forschung:

1. Feststellung nichtmetallischer und metallischer Elemente, der Löslichkeit, des basischen oder sauren Charakters, des Redoxvermögens usw;
2. Feststellung bestimmter Gruppen (sog. funktioneller Gruppen), die im Molekül organischer Verbindungen enthalten sind;
3. Feststellung individueller organischer Verbindungen.

Zur Lösung von Aufgaben der erstgenannten Art können vielfach bereits bekannte Methoden der anorganischen Tüpfelanalyse verwendet werden. Für die übrigen sind direkte und indirekte Methoden möglich, wobei die Erfahrungen der anorganischen Analyse über Verwendung organischer Reagenzien heranzuziehen sind.

Besondere Beachtung verdient die Beteiligung eines nachzuweisenden Stoffes an Synthesen, die zu organischen Reagenzien führen, deren Wirkung aus der anorganischen Analyse bekannt ist. Hierzu sind auch solche Synthesen brauchbar, die nur geringe Ausbeuten liefern, vorausgesetzt, daß das gebildete organische Reagens mit großer Empfindlichkeit nachweisbar ist. Es ergeben sich hier interessante Zusammenhänge zwischen qualitativer organischer Analyse und der Forschung nach neuen organischen Reagenzien für Zwecke der anorganischen Analyse.

Es wird auf eine Reihe von Reaktionsarten hingewiesen, die vor allem bei direkten und indirekten Methoden der organischen Tüpfelanalyse von Wichtigkeit sind, z. B. Reaktionen von Festkörpern, Fluoreszenzeffekte usw.

Die Möglichkeit, in der organischen Tüpfelanalyse neue oder wenig begangene Wege zu beschreiten, wird an Hand bislang unveröffentlichter Versuchsergebnisse illustriert.

Résumé.

L'analyse organique à la touche, comme son pendant en chimie minérale, utilise des réactions chimiques qui permettent d'obtenir un maximum de spécificité, de sélectivité et de sensibilité quand on l'effectue dans des conditions convenables sous forme de réactions à la goutte. Par conséquent, une application fructueuse des réactions à la touche en analyse organique qualitative, fut rendue possible seulement après avoir approfondi nos connaissances concernant les progrès sur la spécificité, la sélectivité et la sensibilité des tests chimiques. La base a été fournie, par suite, à l'aide de recherches sur le développement de l'analyse minérale à la touche.

On discute des buts et des problèmes entre l'analyse organique et l'analyse minérale à la touche; la première présente les principaux objectifs suivants en vue de l'application et de la recherche:

(1) Tests préliminaires pour l'identification des métalloides et des métaux, pour la solubilité, le caractère acide ou basique, la fonction redox, etc.

(2) Identification de certains groupements (ce que l'on appelle les groupements fonctionnels) contenus dans la molécule du corps organique.

(3) Identification des composés organiques individuels.

La résolution des problèmes cités en (1) met en jeu des méthodes déjà connues d'analyse minérale à la goutte. Pour ceux de (2) et (3), des méthodes directes et indirectes sont possibles en utilisant des expériences d'analyse minérale concernant l'usage des réactifs organiques.

Une attention spéciale mérite la participation d'une substance à subir un essai dans des synthèses conduisant à des réactifs organiques et dont l'effet est connu par la chimie minérale. On peut même utiliser des synthèses qui conduisent à un faible rendement, pourvu que le réactif organique synthétisé puisse être décelé avec une grande sensibilité. On signale des relations intéressantes entre l'analyse organique qualitative et la recherche de nouveaux réactifs organiques en analyse minérale.

On mentionne plusieurs espèces de réactions qui sont importantes pour les méthodes directes et indirectes d'analyse organique à la touche, comme par exemple, des réactions à l'état solide, les effets de fluorescence, etc.

On illustre par des exemples de résultats de recherches inédites, la possibilité de suivre de nouveaux sentiers peu fréquentés en analyse organique à la touche.

Bibliography.

[1] See *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press, Inc. 1949. — *F. Feigl*, Research **3**, 550 (1950).

[2] *F. Feigl*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 474 (1938).

[3] *F. Feigl* and *W. A. Mannheimer*, Mikrochem. **40**, 50 (1952).

[4] Compare *F. J. Welcher*, Organic Analytical Reagents. Vol. 1. New York: Van Nostrand. 1947.

[5] *F. Feigl*, Mikrochem. **39**, 404 (1952).

[6] *A. Steigmann*, J. Soc. Chem. Ind. **62**, 176 (1943).

[7] *M. Pesez* and *A. Petit*, Bull. soc. chim. France **1947**, 122.

[8] *F. Feigl* and *W. A. Mannheimer*, Mikrochem. **40**, 355 (1953).

[9] *N. D. Cheronis* and *J. B. Entrikin*, Semimicro Qualitative Organic Analysis. New York: Crowell. 1947.

[10] *S. M. McElvain*, The Characterisation of Organic Compounds. New York. 1945.

[11] *O. Kamm*, Qualitative Organic Analysis. New York. 1940.

[12] *H. Meyer*, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen. Berlin. 1933.

[13] *H. Middleton*, Systematic Qualitative Organic Analysis. 2nd ed. London. 1943.

[14] *S. P. Mulliken* and *C. H. Huntress*, Manual of the Identification of Organic Compounds. 1937.

[15] *L. Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen. 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke. 1923.

[16] *R. L. Shriner* and *R. C. Fuson*, The Systematic Identification of Organic Compounds. 2nd ed. New York. 1940.

[17] *H. Staudinger*, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 5. Aufl. Berlin: Springer-Verlag. 1948.

Aus der Medizinischen Universitäts-Klinik und Poliklinik Tübingen.

Emissionsspektroskopische Methoden insbesondere zur Bestimmung von Calcium in biologischem Untersuchungsmaterial.

(Sammelreferat.)

Von

Hans-Ulrich Riethmüller.

(Eingelangt am 13. März 1953.)

Die Anwendung quantitativer emissionsspektroskopischer Methoden — ursprünglich besonders in der Agrikultur-Chemie und Mineralogie üblich — gewinnt in der klinischen und experimentellen Medizin für Zwecke der Diagnostik, Therapie und Forschung immer größere Bedeutung. Der Grund hierfür liegt in den großen Vorteilen dieser Verfahren: der relativ hohen Arbeitsgeschwindigkeit, der Möglichkeit zur Bestimmung einzelner Bestandteile in komplexen Systemen, der Benötigung nur geringer Mengen von Untersuchungsmaterial, der Erfassung auch von Spurenelementen und der relativen Billigkeit im Betrieb. Schließlich hat ihre technische Durchbildung solche Fortschritte gemacht, daß bestimmte Untersuchungen mit größerer Genauigkeit als mit chemischen Methoden durchgeführt werden können. Diese Verfahren — insbesondere das einfachste unter ihnen: die Flammenphotometrie — gaben die Grundlage zu dem Aufschwung, den die Erforschung des Elektrolytstoffwechsels und die Therapie seiner Störungen in den letzten Jahren erfuhr. Umgekehrt hat diese Entwicklung auch die weitere Vervollkommnung der Verfahren und Geräte mit sich gebracht.

Seit der Einführung der Flammenphotometrie für quantitative Zwecke — die Idee hierzu findet sich schon 1879 bei *Gouy*[36], wie *Lundegardh* erwähnt — durch *Lundegårdh* (1928)[59] und *Ramage* (1929)[81] ist eine große Anzahl von mehr oder weniger modifizierten Verfahren und Geräten entwickelt worden. Die durch die niedrigere Exzitationstemperatur bedingten Nachteile der Flammenphotometrie suchte man durch Verwendung heißerer Exzitationsquellen (Lichtbogen und Funkenstrecke) zu umgehen. Besonders die einfacheren und damit auch in Betrieb und An-

schaffung billigeren Verfahren der Flammenphotometrie sind vorwiegend für die Bestimmung von Natrium und Kalium ausgearbeitet und angewandt worden (vgl. auch Tabelle 5). Eine fast unübersehbare Reihe von Veröffentlichungen ist hierüber erschienen. Der Umfang der Literatur über die Methodik und insbesondere ihre Anwendung auf allen Gebieten kann gleichzeitig als Maßstab für die Brauchbarkeit und den Wert der verschiedenen Verfahren gelten.

Im Rahmen von Untersuchungen des Elektrolytstoffwechsels und ebenso für die routinemäßigen Bestimmungen im Laboratoriumsbetrieb größerer Krankenhäuser ist das Bedürfnis vorhanden, auch für Calcium die gleichen analytischen Vorteile wie für Natrium und Kalium anwenden zu können. Ein nicht ganz kleiner Teil der methodischen Veröffentlichungen befaßt sich mit der Bestimmung von Calcium in verschiedenem Material. Diese Mitteilungen sind aber in der Literatur aller Fachgebiete der Naturwissenschaften so zerstreut, daß sie zum Teil schwer zugänglich sind.

Zweck der vorliegenden Zusammenstellung soll es daher sein, in gedrängter Kürze eine Übersicht über diejenigen Arbeiten zu geben, die die quantitative emissionsspektroskopische Bestimmung von Calcium — ausschließlich oder neben anderen Elementen — vor allem in biologischem Untersuchungsmaterial zum Gegenstand haben. Da die verschiedenen Verfahren jedoch ursprünglich mehr in anderen Gebieten als der Medizin benützt und entwickelt wurden und um die Anwendungsbreite aufzuzeigen, sollen auch diejenigen Veröffentlichungen berücksichtigt werden, die auf anderes Untersuchungsmaterial — agrikulturchemische, mineralogische und Wasseruntersuchungen usw. — abgestimmt sind. Es soll dabei nicht die Anwendung der genannten Verfahren in der Medizin und anderen Gebieten erörtert werden. In dieser Hinsicht muß auf die zusammenfassenden Darstellungen[1,14,39,40,60–62,63,70,73,98] und die ausgedehnte Einzelliteratur verwiesen werden. Auch soll keine kritische Bewertung der Ergebnisse einzelner Arbeiten erfolgen. Vielmehr soll die tabellarische Zusammenstellung demjenigen einen rascheren Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten geben, der ein Verfahren dieser Art anwenden will, und ihm so die Auswahl der für die Einzelumstände am ehesten geeigneten Methode erleichtern. Aus den Originalarbeiten sind hierzu die folgenden Daten erfaßt und in Tabelle 1 bis 3 zusammengestellt worden: Untersuchtes Material, Art der Vorbereitung des Untersuchungsgutes, gleichzeitig außer Calcium untersuchte Elemente. Es wurde weiter versucht, Angaben über die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methoden zu bringen; jedoch sind solche Angaben nicht immer und oft nur spärlich vorhanden, sei es im Vergleich mit anderen chemischen Verfahren, sei es mittels Zuwägens oder Mehrfachbestimmungen. Aus der Art des Gerätes und der jeweils notwendigen Vorbereitung der Proben kann

Tabelle 1. Calcium-Bestimmung mittels Flammen-Emission.

Ref.-Nr.[1]	Autor und Jahr	Verfahren mit wichtigsten technischen Daten[2]	Untersuchte Elemente[3]	Untersuchtes Material	Vorbereitung der Proben	Daten zur Fehlerbreite[4]
2	*Barnes-Richardson-Berry-Hood* (1945)	*Dir. Fla-Photo-M:* Z, LG-Fla, Fi, SeZ oder PhZ, Ga oder PM	Ca, K, Na	H_2O, Ca in Na-armen Lösungen, K + Na in Serum	Serum-Verdünnung f. Na 1:100, f. K 1:25—50	
4	*Belke-Dierkesmann* (1948)	*Dir. Fla-Photo-M:* (Vorläufer *Zeiss*): Z, Ac-Fla, Fi, SSZ + Vak-Cs-Z, Ga	Ca, K, Na	Serum, Urin	Verdünnung: S: Ca + K 1:10, Na 1:100, U: Ca 1:10, K + Na 1:100	Z: „Fehlerbreite höchstens 2—3%“
13	*Brealey-Ross* (1951)	*Dir. Fla-Photo-M:* 1. Z, Pro-Fl, Fi, PM, 2. Z, Mo, PM	1: K, Na 2: Ca, K, Na	„Lösungen“		
18	*Cholak-Hubbard* (1944)	*Int. Stand. (Co) Fla-Spgraph:* Z, A-Fl, Spgr, PhPl	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr	H_2O, anorg. Salze, Serum, Plasma, Gewebe, Früchte, Bodenproben	Veraschung, dann Verdünnung	Z + M: für Lösungen s = 3,6 bzw. 5,3%
34 35	*Gilbert* (1949) *Gilbert-Hawes-Beckman* (1950)	*Dir. od. int. Stand. Fla-Photo-M (Beckman):* Z, LG/Ac/H_2-Fla, Mo im DU-Spektrophotometer	über 40 Elemente, darunter: Alkali-Schwermet.	nicht angegeben	Veraschung, Verdünnung, je nach Material	durchschnittlich: s = 0,2%
37	*Griggs-Johnstin-Elledge* (1941)	*Fla-Spektrograph (Lundegårdh):* Z, Ac-Fla, Spgr, PhPl	Ag, Co, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni	biolog. Material		Empfindlichkeitsgrenze für Ca 1000 Millimikrogramm
41	*Hasler, A.* (1941)	*Fla-Spektrograph:* Z, Ac-Fla, Spgr, PhPl, Densitometer	Ba, Ca, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb, Sr	Einsalzlösungen versch. Art kein biol. Mat.		V(Oxalat-Titr): s = ± 3,8%, max. — 11,7% bis + 5,0%

42	*Herrmann* (1952)	*Dir. Fla-Photo-M:* Z, Ac-Fla, 3 Fi, 3 SeZ, 3 Ga	Ca, K, Na	Serum	Verdünnung 1:5	mittl. Fehler ± 2%
43	*Herrmann-Baumann* (1952)	*Int. Stand. (Li) Fla-Photo-M:* Z, Ac-Fla, 3 Fi, 3 PhZ + Verst, 3 Ga	Ca, K, Na	Serum	Verdünnung 1:10	mittl. Fehler ± 1 bis ± 2%
46	*Hübener* (1952)	*Dir. Fla-Photo-M (Zeiss):* Z, Ac-Fla, Fi, PhZ, Ga	Ca, K, Na	Serum	Verdünnung Ca + K 1:10, Na 1:100	V (*Clark*, 20) s = 4,8%, e = 3,9%
47	*Jansen-Heyes* (1932)	*Fla-Spektrograph:* Z, Ac-Fl, Quartz-Spgr, PhPl	Ca, K, Li, Na	Min.-Wasser	Ca, Li, K Eindampf. Na Verdünn. 1:50	V (chem, 1) Diff. + 2,5%
50	*Jansen-Heyes-Richter* (1934)	*Fla-Spektrograph:* Z, Ac-Fla, Spgr, PhPl	Ca, K	Ca-Nitrat-Lösung		e = 5,8%
52	*Kapuscinski-Moss-Zak-Boyle* (1952)	*Dir. Fla-Photo-M (Beckman):* Z, Ac-Fla, DU-Instr, PhZ	Ca, Mg	Serum	Veraschung, dann Verdünnung 1:2	M (8): s = 0,9% Z (6): s = 1,2%
53	*Keirs-Speck* (1950)		Ca, K, Na	Milch		
60	*Lundegårdh* (1929)	*Fla-Spektrograph:* Z, Ac-Fla, Spgr, PhPl (f. Mg Fla-Funken) thermoel. MikrophMet.	über 40 Elemente darunter Ca, K, Mg, Na	anorg. und biol. Subst.	für Serum: Verdünnung mit HCl 1:25 bis 50	s = 1—2%
62	*Lundegårdh* (1934)	*detto*, außerdem *Dir. Fla-Photo-M:* PhZ, Rö-Verst				
64	*Mitchell* (1950)	*Dir. Fla-Photo-M:* Z, Ac-Fla, Ca + Na-Mo, PM, K-Fi, SeZ, Ga	Ca, K, Na	Bodenproben, Pflzl. Teile		s = unter 1,5% für Lösungen
66	*Mosher-Bird-Boyle* (1950)	*Fla-Spektrophoto-M (Beckman)*	Ca	Brucit, Magnesit	HCl, Evaporieren usw.	Z: — 2,32% bis + 0,92% V: — 2,59% bis + 2,64%
67	*Mosher-Itano-Boyle-Myers-Iseri* (1951)	*Dir. Fla-Spektrophoto-M (Beckman):* Z, O_2-NG-Fla, DU-Instr, PhZ	Ca	Plasma	Veraschung, dann Verdünnung 1:10	M + Z (11) s = 1,3%

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Ref.-Nr.[1]	Autor und Jahr	Verfahren mit wichtigsten technischen Daten[2]	Untersuchte Elemente[3]	Untersuchtes Material	Vorbereitung der Proben	Daten zur Fehlerbreite[4]
69	*Muth* (1953)	*Dir. Fla-Photo-M (Lange):* Z, LG-Fla, Fi, Vielfach-SeZ, Rö-Verst, Ga	Ca	Daten über Modellösungen	Oxalatfällung, HCl-Lösung, Verdünnung 1:10	M: ca. ± 1,5% V: (100 Kontr. Mod-Lösung) flph ± 2,0% Kramer-Tisdall ± 4,0%
72 73	*Norinder* (1938, 1939)	*Fla-Spgr (Lundegardh):* Z, Ac-Fla, Spgr, PhPl, thermoel. Mikrophotometer	Ca, Fe, K, Na, Cu (Mg-Fla-funken)	Serum	Verdünnung für Ca + Na 1:44—66, für K 1:11	(3) Ca: s = 3,1 bis 1,8%
74	*Norinder* (1942)	wie 72/73	wie 72/73	Gesamtblut	Verdünnung Ca 1:123	Ca s = 2—3%
75	*von Oer-Höfert* (1951)	*Dir. Fla-Photo-M (Zeiss):* Z, Ac-Fla, Fi, PM	Ca, K, Na	wässerige Lösungen		
78	*Perkin-Elmer* Corporation (1952)	*Dir. oder int. Stand. (Li) Fla-Photo-M (Perkin-Elmer):* Z, Ac-Fla, Mo, PhZ, Elektron-V	Ba, Ca, Cr, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr	Serum und andere Materialien	Verdünnung f. Ser: Ca: 1:20, K: 1:25—50, Na 1:100	V (titrimetr. Methode) Ca: „Genauigkeit ca. 5%“
87	*Riehm* (1948)	*Dir. Fla-Photo-M (Lange):* Z, Ac-Fla, Fi, SeZ, Multiflex-Ga	Ca, K, Na	Ein- bis Dreisalzlösungen		
89	*Riethmüller-Bretschneider* (1953)	*Dir. Fla-Photo-M (Zeiss):* Z, Ac-Fla, Fi, SSZ, Multiflex-Ga	Ca, K, Na	Serum (Urin)	Verdünnung Ser.: 1:21, Urin 1:51	Serum: M (30): e = s = 0,9% V (500): e = 4,5%, s = 6,0%
90	*Robinson-Newman-Schoeb* (1950)	*Int. Stand. (Co) Fla-Spgr:* Z, Ac-Fla, Spgr, PhPl	15 El., u. a. Au, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, Sr	Milch, Blut, Urin, Faeces, Gewebe	Veraschung	Ca: V (gravimetrisch) „Genauigkeit 5%“

91	*Rusanov* (1934)	*Fla-Photo-M:* Z, keilförmig. Filter, Festlegung des Verschwindens d. Linienintens.	Ba, Ca, K, Li, Na, Sr	Lösungen		Ca-Lösungen bek. Konzentration (10) e = 6,9%, s = 9,9%
92	*von Schönberg* (1952)	*Dir. Fla-Photo-M (Zeiss):* Z, Ac-Fla, Fi, Ga	Ca, K, Na	Serum, Liquor, Urin	Verdünnung: Ca + K: 1:20, Na: 1:100	
96	*Severinghaus-Ferrebee* (1950)	*Dir. Fla-Spektro-Photo-M (Beckman):* Z, Pro-Fl, DU-Instr, PhZ	Ca	Serum, Urin	Eiweißfällung mit Trichloressigsäure, Verd. 1:10	M (50): s = 0,5%, Z (8): e = + 1,33%, Z (15): s = + 0,8%, V (12 gasometr.): s = 0,8%
101	*Stanford-English* (1949)	*Int. Stand. (Li) Fla-Photo-M (Perkin-Elmer):* Ae-Fl	Ca, K	Bodenproben	Extraktion	
105	*Toth-Prince-Wallace-Mikkelsen* (1948)	*Int. Stand. (Li) Fla-Photo-M (Perkin-Elmer):* Ac-Fla	Ca, K, Na	Pflanzliche Gewebe	Trocknung, Veraschung, Verd. 1:100	wiedergef. bek. Lösgn: Ca: 97,2% ± 1,6%
112	*West-Folse-Montgomery* (1950)	*Dir. Fla-Spektrophoto-M (Beckman)*	Ca, K, Na	Wasser	Zusatz eines „radiation buffer"	

[1] Die Nummern weisen auf die Nummern des Schrifttumsverzeichnisses hin.

[2] Z = Zerstäuber, Ac = Acetylen, Pro = Propan, LG = Leuchtgas, NG = Naturgas, H_2 = Wasserstoff, Fla = Flamme, Spgr = Spektrograph, Mo = Monochromator, Fi = Filter, SeZ = Selenzelle, SSZ = Selensperrschichtzelle, PhZ = Photozelle, PM = Photomultiplier, Ga = Galvanometer, Verst = Verstärker, PhPl = Photoplatten.

[3] Alphabetische Reihenfolge.

[4] M = Mehrfachbestimmungen, V = Vergleichsbestimmungen mit anderer Methode, Z = Zuwiegeverfahren, Zahlen in Klammern = Anzahl der Bestimmungen, e = durchschnittliche Abweichung, s = Standard- (quadratische) Abweichung, die Daten wurden, soweit Angaben vorhanden, auf gleichen Nenner e oder s gebracht.

Tabelle 2. Calcium-Bestimmung mittels Funken-Emission*.

Ref.-Nr.	Autor und Jahr	Verfahren mit wichtigsten technischen Daten	Untersuchte Elemente	Untersuchtes Material	Vorbereitung der Proben	Daten zur Fehlerbreite
12	*Boyle-Whitehead-Bird-Batchelor-Iseri-Jacobson-Myers* (1949)	*Hoch-Volt-Funken* (Wechselstrom) Rotrode ARL, Li als int. Stand., PhPl	Ca, Fe, K, Mg, Na	Plasma, Urin	Plasma: Veraschung, Urin: HCl, dann wie Plasma	M (7): s = 2,5% Z (7): s = 4,6% max. — 5,4% bis + 6,4%
33	*Fred-Nachtrieb-Tomkins* (1947)	*Copper-spark-Methode*, z. T. Mo als int. Stand.	64 Elemente	HCl-lösliches Material	Lösung in 1%-iger Salzsäure	Nachweisgrenze für Ca: 10/1000 μg
57	*Lee* (1940)	*Hoch-Volt-Funken*	Ca, K, Mg, Na	Urin, Speichel	Lösungen direkt in Funkenstrecke	Ca + Mg: etw. über 3%, K + Na: etw. unter 3%
79	*Pfeilsticker* (1950)	*Nieder-Volt-Funken*, Elektrolyt-Cu-Elektroden (Copper-spark-Methode)	Ca, K, Mg, Na, P	Serum	Mischg. mit int. Stand.-Lösung, Auftrocknen auf El.	s = 3,4—4,3%
99	*Smith-Craig-Bird-Boyle-Iseri-Jacobson-Myers* (1950)	*Hoch-Volt-Funken* (Wechselstrom), Rotrode ARL, Li als int. Stand., PhPl	Ca, Fe, K, Mg, Na	Plasma (Normalpersonen)	Heparinisierung	Normalbereich (86): 3,04 bis 5,27 mEq/l = 6,1—10,6 mg% M = 4,3 mEq/l = 8,62 mg%
104	*Thomson-Lee* (1937)	*Hoch-Volt-Funken*	Ca, K, Mg, Na	Urin, Speichel	Chemische Veraschung	V (*Shohl-Pedley*, 16): e = Ca + Mg über 3%, K + Na unter 3%, max. 10%

117	*Yeager-Smith-Kaufman-Hovorka-Kinney* (1951)	*Hoch-Volt-Funken:* Porous cup-Methode, He-Atmosph. Co als int. Stand.	Mineralien, zahlr. Elem., alle üblichen Metalle	Menschliches Gewebe	Trocknung, Veraschung, Mineralelemente in Sulfaten oder Nitraten	Genauigkeit 10% der verwendeten Konzentration. Empfindlichkeit 10^{-6} g/ml der Lösung

* Erläuterung der Abkürzungen vgl. Tabelle 1.

bis zu einem gewissen Grade auch der Aufwand für Apparate und Betrieb abgeschätzt werden.

Allen Verfahren, die die Emissionsspektroskopie zu quantitativanalytischen Zwecken verwenden, sind folgende *Arbeitsphasen* gemeinsam: 1. Anregung (Exzitation) der in der Probe enthaltenen Elemente zur Lichtemission nach ihrer Verdampfung; 2. Selektion des für das zu untersuchende Element charakteristischen Spektrums; und 3. quantitative Auswertung der isolierten charakteristischen Lichtstrahlung.

Man unterscheidet drei verschiedene Typen der Anregung zur *Lichtemission.* Entsprechend werden die technischen Verfahren in drei Gruppen eingeteilt:

I. Verfahren mit *Flammen*-Emission:
   Lundegårdh-Methode (Zerstäubertechnik);
   Ramage-Methode (Verbrennung fester oder [auf Filterpapier getrockneter] flüssiger Stoffe).

II. Verfahren mit *Lichtbogen*-Emission:
   Niedervolt-(Gleichstrom)-Bogen (100 bis 300 V);
   Kathoden-Schicht-Bogen (Gleichstrom, Niedervolt);
   Hochvolt-(Wechselstrom)-Bogen (1000 bis 5000 V);
   Unterbrochener Hochvoltbogen.

III. Verfahren mit *Funken*-Emission:
   Copper spark-Methode;
   Porous cup-Methode;
   Hochfrequenzfunkentechnik.

Die *spektrale Selektion* erfolgt bei den differenzierteren Verfahren mittels eines Spektrographen (Beugungsgitter oder Prisma), ihre quantitative *Auswertung* meist über photographische Aufnahmen der Spektrallinien mit anschließender Densitometrie. Gemeinsames Prinzip ist die Änderung der Linienintensität in Abhängigkeit von der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes. Jedoch tragen zur Linienintensität eine

Tabelle 3. Calcium-Bestimmung mittels Lichtbogen-Emission*.

Ref.-Nr.	Autor und Jahrgang	Verfahren mit wichtigsten technischen Daten	Untersuchte Elemente	Untersuchtes Material	Vorbereitung der Proben	Daten zur Fehlerbreite
3	*Boettner-Brevington* (1944)	*Hoch-Volt-Bogen* (Wechselstrom), PhM, Sr int. Stand.	Ca	NaOH		
16	*Brunstetter-Myers-Wilkins-Hein* (1939)	*Nieder-Volt-Bogen* (Gleichstrom)	Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na	trock. Pflanzenmaterial	Veraschung in der Elektrode bei 450° C	± 10%
17	*Brunstetter-Myers* (1941)	wie 16	+ P, B	wie 16	wie 16	wie 16
23	*Duffendack-Wolfe* (1938)	*Hoch-Volt-Bogen* (Wechselstrom)	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si	Laugenlösungen	Angabe geeigneter Konzentrationen	
24	*Duffendack-Thomson-Lee-Koppius* (1938)	*Hoch-Volt-Bogen* (Wechselstrom), Cu-El., Cr, Li int. Stand.	Ca, K, Mg, Na, Pb	Speichel	Veraschung	f. bek. Lösungen K (35): e = 4%, Mg (35): e = 8%
29	*Ewing-Wilson-Hibbard* (1937)	*Nieder-Volt-Bogen*	Ca, Fe, K, Mg, Mn, P	Pflanzenasche		
32	*Fox-Goodwin* (1941)	*Nieder-Volt-Bogen* (Gleichstrom), Mo int. Stand.	Al, Ca, Fe, K, Mg, Si	Bodenproben, Lösungen	Spektrograph. Puffer f. feste Stoffe u. Lösungen 10—15%	
44	*Hess-Owens-Reinhardt* (1940)	*Hoch-Volt-Bogen* (Wechselstrom)	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn	Organisches Material		Nachweisgrenze für Ca: 60/1000 Gamma
102	*Stecher-Bedell-Levis* (1949)	*Nieder-Volt-Bogen* (Gleichstrom), Gitter-Spgr, Bi int. Stand.	Ca, Fe, K, Mg, Na, Pb	Gesamtblut, Gewebeflüssigkeiten	Veraschung	f. Ca nicht angegeben
106	*Thruston* (1942)	*Nieder-Volt-Bogen* (Gleichstrom)	B, Ca, K, Mg, Mn, Na, P	Pflanzenmaterial		
110	*Way-Arthur* (1935)	*Nieder-Volt-Bogen* (Gleichstrom), Sr als int. Stand.	Ca	Pflanzenasche	Extraktion	

* Erläuterung der Abkürzungen vgl. Tabelle 1.

Reihe anderer Faktoren bei, die als Fehlerquellen störend in Erscheinung treten. Deshalb liegt das technische Problem darin, möglichst viele Faktoren auszuschalten, die außer der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes als Variable in Frage kommen. Da bei der Lichtbogen- und Funken-Emission beträchtliche Variationen in den Anregungsbedingungen zwischen verschiedenen Bestimmungen nicht zu umgehen sind, arbeiten diese Verfahren mit der Methode des „*internal standard*": als innerer Standard wird bei jeder Bestimmung ein geeignetes Element bekannter Konzentration zugesetzt, dessen Linienintensität sich auf Grund der variablen Faktoren in der gleichen Weise ändert wie die des zu untersuchenden Elementes und so als Vergleich bei der Auswertung dient. Manche Autoren benützen auch im Untersuchungsmaterial natürlicherweise vorkommende Stoffe zum Vergleich. Wegen der relativ höheren Konstanz der Anregungsbedingungen in der Flamme wird bei einer Reihe von flammenphotometrischen Geräten die Verwendung eines inneren Standards nicht für notwendig gehalten. Verzichtet man bei der Flammenphotometrie auf die gleichzeitige Bestimmung anderer Elemente als Natrium, Kalium und Calcium, insbesondere von Spurenelementen — nach *Lundegårdh*[60–62] können in der Acetylen-Flamme folgende 34 Elemente angeregt werden: Ag, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Ga, Gd, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Rb, Ru, Sc, Sr, Tl, Y, Zn; später zeigte sich für Cd, Hg und Zn eine Unempfindlichkeit, dagegen kann Ra hinzugefügt werden (*Waibel*[107]) —, so kann die spektrale Selektion statt mit einem Spektrographen mit Hilfe von *Filtern* erfolgen. An die Stelle der Auswertung von Photogrammen mittels eines Densitometers tritt — auch bei manchen Geräten der erstgenannten Selektionsweise — die Überführung der gefilterten bzw. isolierten Linienintensität z. B. mittels Photozelle in einen Photostrom und dessen Ablesung am Galvanometer oder dgl. (direkte Flammenphotometrie). Die neuerdings gebrauchten Photomultiplier[9,13,20,64,75] lassen die Schwierigkeiten in der Verstärkung des Photostromes überwinden, bringen aber andere Nachteile, wie langes Aufheizen und die Notwendigkeit zur Spannungsstabilisierung, mit sich.

In diesem Rahmen können nur diejenigen Punkte erörtert werden, die zum Verständnis der prinzipiellen Unterschiede in den einzelnen Verfahren erforderlich sind und nicht ohne weiteres als bekannt vorausgesetzt werden können. Bezüglich weiterer technischer und methodischer Einzelheiten wird, soweit sie nicht aus den Tabellen zu entnehmen sind, auf die Einzelarbeiten und die zusammenfassenden monographischen Darstellungen verwiesen; die ersteren sind in den folgenden Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Wie die Tabellen 1 bis 4 zeigen, gibt es also kein für alle Zwecke gleichmäßig leistungsfähiges Verfahren. Vielmehr muß, dem jeweiligen Ver-

Tabelle 4. Vor- und Nachteile der verschiedenen Emissionsverfahren.

Emission	Verfahren und technische Daten	Vorteile	Nachteile
Flamme	*Flammenphotometrie:* Gas- (Acetylen, H_2, Propan, Leuchtgas) Luft- (O_2) Flamme Zerstäuber- *(Lundegårdh-)* Technik: Imprägnation der ganzen Flamme mit U-Material *Ramagen*-Technik: Einbringen festen oder auf Filterpapier getrockneten U-Materials in Flamme Exzitations-Temperatur: Acetylen 3000—3500° C, H_2 1800°	Relativ hohe Konstanz der Emission bei wiederholten Bestimmungen, deshalb bei vielen Geräten Verzicht auf internal Standard Bei direkter Flammenphotometrie Ablesung mit photoelektrischen Systemen: rasch, relativ einfach und billig Manchmal größere Genauigkeit als chemische Methode (z. B. K, Na)	Bei niedrigen Exzitations-Temperaturen niedrigere Empfindlichkeit als Lichtbogen- oder Funken-Emission, daher Metalle usw. beschränkt bestimmbar (insgesamt zirka 32 Elemente bei Verwendung eines Spektrographen, theoretisch über 40)
Lichtbogen	*Niedervolt-Bogen* (100 bis 300 V), Untersuchungsmaterial zwischen (Kohle-, Graphit-, Metall-) Elektroden. Leitungspulver mit Fehlerquellen! Exzitations-Temperatur: 3000 bis 6000° C	Wesentlich höhere Empfindlichkeit als Flammen-Emission und in den meisten Fällen als Funken-Emission. Deshalb Erfassung der Metalle und biologischen Spurenelemente	Geringere Reproduzierbarkeit hauptsächlich mangels Genauigkeit bei der Verdampfung (selektive Destillation). Abhilfe: internal Standard, Verfahren mit völliger Verbrennung der Proben. Interferenzen durch Elektrodenunreinheiten. Fehlerbreiten bis 20%
	Kathodenschichtbogen: Ausnutzung der höheren Konzentration des U-Materials an Kathoden	Höhere Empfindlichkeit als normaler Niedervoltbogen, daher Anwendung bei Spurenelementen	
	Hochvoltbogen: stabilerer Lichtbogen, 2000 bis 5000 V. Einbringung als Lösung: Tropfen auf Elektrode	Geringere Fehlerbreite (zirka 5%) gegenüber Niedervoltbogen, gleichmäßiger wegen besserer Reproduzierbarkeit der Linienintensitäten	Niedrigere Empfindlichkeit als Niedervoltbogen Gefährlicher, größere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich
	Unterbrochener Hochvoltbogen: Metallelektroden ohne Kühlung	Kein so leichtes Schmelzen der Elektroden. Minderung der Untergrundsintensität. Größere Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit f. flüchtigere Elemente	

Funken	Für ganz kurze Perioden (Mikrosek) hohe Stromstärken mit inkonstanter Temperatur bis 10000° C bei niedriger Elektrodentemperatur	Hohe Genauigkeit Begrenzte Empfindlichkeit, wenn Proben nicht direkt in Funkenstrecke. Keine nichtleitenden Proben, deshalb Auftrocknung der Chloride auf Cu-El. (copper spark F 5 bis 10%) oder Lösungen in porous cup (F 5 bis 10%)

wendungszweck angepaßt, das geeignetste Verfahren ausgewählt werden. Die Verfahren mit *Lichtbogen-* und *Funken-Emission* (Tabelle 2 und 3) bieten wegen ihrer hohen Exzitationstemperatur den Vorteil, gleichzeitig sehr viel mehr Elemente (über 70) bestimmen zu können als mit der Flammenphotometrie. Diese Vorteile müssen allerdings mit dem Nachteil der größeren Fehlerbreite erkauft werden, abgesehen von den höheren Apparatekosten. Wegen ihrer hohen Arbeitsgeschwindigkeit, relativen Einfachheit und Billigkeit in Beschaffung und Betrieb bei verhältnismäßig hoher Genauigkeit fand die *Flammenphotometrie* in die klinische Medizin weiteren Eingang. Da es für die Diagnostik und therapeutische Überwachung meistens auf schnelle Ergebnisse ankommt, ist sie insbesondere für die Kalium- und Natriumbestimmung von großem Wert. Dies geht aus der ständig wachsenden Literatur der letzten Jahre über Probleme des Elektrolytstoffwechsels und ebenso aus der großen Anzahl von rein methodischen Veröffentlichungen hervor. Von den handelsüblichen und von verschiedenen Autoren angegebenen Geräten werden eine ganze Reihe auch für die Bestimmung von Calcium angewandt, wie dies die Tabellen 1 und 5 zeigen. In Tabelle 5 sind auch die wichtigsten der methodischen Arbeiten aufgeführt, die sich lediglich mit Kalium- und Natriumbestimmungen befassen, weil sie in die Handhabung der Geräte sowie in ihre Fehlerquellen und die Möglichkeiten zu deren Umgehung bzw. Verminderung einführen. Inwieweit allerdings die einfachsten Gerätetypen der direkten Flammenphotometrie im klinischen Betrieb zur routinemäßigen Anwendung auch für die Calciumbestimmung in Frage kommen, bedarf unseres Erachtens noch einer Überprüfung. Über solche Untersuchungen, vor allem eine größere Serie von Vergleichsbestimmungen, wird an anderer Stelle berichtet[89] werden. Genügende Genauigkeit und Zuverlässigkeit vorausgesetzt, würde die Einführung der einfachen direkten Flammenphotometrie als Routinemethode auch für die Calciumbestimmung eine große Vereinfachung und Ersparnis an Arbeits- und Zeitaufwand bedeuten.

Tabelle 5. Verschiedenartige Flammenphotometer-Geräte und methodische Veröffentlichungen unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmung von Calcium.

Geräteprinzip Wesentliche Konstruktionsteile[1]	*Gerät* Selbstbau oder handelsüblich	Untersuchte oder bestimmbare *Elemente*[2]	*Methodische Veröffentlichungen*[3] mit Ca	ohne Ca
Direktes Flammen-Photometer: verschiedene Konstruktionen	verschiedenartiger *Selbstbau* der Autoren	Ca, Cr, Cu, K, Mn, Na	2, 13, 42, 62, 64	10, 21, 22, 45, 51, 54, 55, 84, 85, 95, 107, 108
Direktes Flammen-Photometer: Pro-Fla, Fi, SSZ, Ga	Firma Kipp & Zonen, Delft	Ca, K, Na		
Direktes Flammen-Photometer: Ac/LG/Pro-Fla, Fi, Vielf-SeZ, Rö-Verst, Ga	Firma Dr. B. Lange, Berlin	Ca, K, Na	87	69, 86
Direktes Flammen-Photometer: Ac LG-Fla, Fi, SZ, SSZ, Ga, PM	Firma Carl Zeiss, Jena	Ca, K, Na	4, 25, 46, 75, 89, 92, 118	88
Internal Standard Flammenphotometer: verschiedene Konstruktionen	verschiedenartiger *Selbstbau* der Autoren	Ca, K, Na	43	5, 6, 11, 31, 58, 100
Internal Standard Flammenphotometer: LG, Fi, PhZ, Ga	Firma Barclay, Waterbury, USA	K, Na		109
Direktes oder *Internal Standard Flammenphotometer:* Ac/H_2/LG-Fla, DU-Spektrophotometer	Firma Beckman, South Pasadena, California, USA	über 40 Elemente: Alkali-Metalle, Schwermetalle, Seltene Erden	3, 34, 35, 52, 66, 67, 96, 112	65, 80, 94, 116
Direktes oder *Internal Standard Flammenphotometer:* Ac/Pro-Fla, Fi, Mo, PhZ, E-Verst	Firma Perkin-Elmer, Norwalk Conn., USA	Ba, Ca, Cr, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr	78, 101, 105	7, 8, 26, 27, 38, 56, 71, 76, 77, 97

Verschiedene Verfahren: Flammenspektrographen, *Lundegårdh-* und *Ramage*-Prinzip und Modifikationen	verschiedenartiger *Selbstbau* der Autoren	über 40 Elemente, darunter: Ag, Ba, Ca, Co, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sr, Tl	18, 37, 41, 50, 60 bis 62, 72 bis 74, 90, 91	28, 30, 47, 48, 49, 59, 82, 83, 111

[1] *Flammengase:* Ac = Acetylen, H_2 = Wasserstoff, LG = Leuchtgas, Pro = Propan. *Optische Ausrüstung:* Fi = Filter, Mo = Monochromator, Spgr = Spektrograph. *Meßvorrichtung:* SZ = Selenzelle, SSZ = Se-Sperrschichtzelle, PhZ = Photozelle, PM = Photomultiplier, Rö-Verst = Röhrenverstärker, Ga = Galvanometer, E-Verst = Elektronenverstärker.

[2] Alphabetische Reihenfolge.

[3] Nummer des Literaturverzeichnisses.

Zusammenfassung.

Die Hauptprinzipien der verschiedenen quantitativen emissionsspektroskopischen Verfahren werden kurz erörtert. Über die Veröffentlichungen, die sich mit der Bestimmung von Calcium allein oder neben anderen Elementen befassen, wird eine tabellarische Übersicht gegeben. Dabei werden solche Punkte berücksichtigt, die für die Auswahl einer jeweils geeigneten Methode wichtig sind.

Die wesentlichen Vor- und Nachteile, die sich von den verschiedenen Exzitationsquellen ableiten, werden tabellarisch zusammengefaßt. Eine Methode, die für alle Zwecke gleichmäßig geeignet wäre, gibt es nicht.

Da die flammenphotometrischen Verfahren rasch, relativ einfach, billig und genau sind, fanden sie bisher weitere Verwendung als die komplizierteren Methoden. Eine Tabelle zeigt die methodischen Veröffentlichungen dieses Gebietes, nach den unterschiedlichen Prinzipien gruppiert, die den Geräten zugrundeliegen. Die wesentlichen Arbeiten über Kalium- und Natriumbestimmung werden mit aufgeführt, da Handhabung und Fehlerquellen vornehmlich darin behandelt werden.

Summary.

The main principles of the various quantitative emission spectroscopic methods are mentioned briefly. A tabular summary is given of the publications dealing with the determination of calcium alone or together with other elements. In this, those points are considered which are important for the selection of a method in any particular case.

The essential advantages and disadvantages, due to the various sources of excitation, are collected in tabular form. There is no method which would be equally suitable for all purposes.

Since the flame photometric methods are rapid, relatively simple, cheap, and accurate,

they have been employed up to now to a greater extent than the more complicated methods. A table gives the methodical publications on this subject, grouped according to the various principles which underly the apparatus. The important studies of the determination of potassium and sodium are also included, since they deal particularly with manipulation and sources of error.

Résumé.

On discute brièvement les principes fondamentaux des divers procédés quantitatifs de la spectroscopie d'émission. On donne une vue d'ensemble en tableau sur les publications qui s'occupent du dosage du calcium seul ou mélé d'autres éléments. De plus, on considère les points qui sont importants pour le choix d'une méthode convenable.

Les avantages et les désavantages essentiels qui découlent des différentes sources d'excitation sont rassemblés en tableaux. On ne connait pas de méthode qui serait également appropriée à tous les cas.

Du fait que les procédés par photométrie de flamme sont rapides, relativement simples, économiques et précis, ils ont déjà trouvé un plus large emploi que des méthodes plus compliquées. Un tableau montre les publications méthodiques dans ce domaine, groupées d'après les principes différents qui se basent sur les dispositifs. Les travaux essentiels sur le dosage du potassium et du sodium sont cités en même temps, parce que les techniques et les causes d'erreur y sont principalement traitées.

Literatur.

[1] *L. Ahrens*, Spectrochemical Analysis. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press. 1950.

[2] *R. B. Barnes, D. Richardson, J. W. Berry* und *R. L. Hood*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 605 (1945).

[3] *A. O. Beckman*, Bulletin 193 B. South Pasadena, Calif.: National Technical Laboratories. 1948.

[4] *J. Belke* und *A. Dierkesmann*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **205**, 629 (1948).

[5] *R. F. Bernstein*, South African J. Med. Sci. **14**, 163 (1949).

[6] *R. E. Bernstein*, Nature **165**, 649 (1950).

[7] *J. W. Berry, D. G. Chappell* und *R. B. Barnes*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 19 (1946).

[8] *C. E. Bills, F. G. McDonald, W. Niedermeier* und *M. D. Schwartz*, Analyt. Chemistry **21**, 1076 (1949).

[9] *E. A. Boettner* und *G. P. Brevington*, J. Opt. Soc. Amer. **34**, 6 (1944).

[10] *S. D. Boon*, Vlam-fotometrie: quantitative spectraalanalyse door fotometrische intensiteitsmeting van spectraallinijen. Diss. Amsterdam (1945).

[11] *R. L. Bowman* und *R. W. Berliner*, Federation Proc. **8**, 14 (1949).

[12] *A. J. Boyle, T. Whitehead, E. J. Bird, T. M. Batchelor, L. T. Iseri, S. D. Jacobson* und *G. B. Myers*, J. Lab. Clin. Med. **34**, 625 (1949).

[13] *L. Brealey* und *R. E. Ross*, Analyst **76**, 334 (1951).

[14] *W. R. Brode*, Chemical Spectroscopy, 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1946.

[15] *E. J. Broderick* und *P. C. Zak*, Analyt. Chemistry **23**, 1455 (1951).

[16] *B. C. Brunstetter, A. T. Myers, H. L. Wilkins* und *M. A. Hein*, Proc. 6th Summer Conf. Spectrosc. **14** (1939).

[17] *B. C. Brunstetter* und *A. T. Myers*, J. Opt. Soc. Amer. **31**, 163 (1941).

[18] *J. Cholak* und *D. M. Hubbard*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 728 (1944).

[19] *J. M. Crismon*, Federation Proc. **7**, 24 (1948).

[20] *G. H. Dieke* und *H. M. Crosswhite*, J. Opt. Soc. Amer. **35**, 471 (1945).

[21] *W. R. Domingo* und *W. Klyne*, Biochemic. J. **45**, 400 (1949).

[22] *R. Domingo*, *W. Klyne* und *W. Weedon*, Biochemic. J. **42**, XXXVI (1948).

[23] *O. S. Duffendack* und *R. A. Wolfe*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 161 (1938).

[24] *O. S. Duffendack*, *K. B. Thomson*, *W. C. Lee* und *O. G. Koppius*, J. Biol. Chem. **126**, 1 (1938).

[25] *E. Dunker* und *H. Passow*, Biochem. Z. **321**, 152 (1950).

[26] *F. T. Eggertsen*, *G. Wyld* und *L. Lykken*, A. S. T. M. Symposium on Flame Photometry (June 1951).

[27] *F. H. Elliot*, Canad. J. Technol. **29**, 111 (1951).

[28] *V. R. Ells*, J. Opt. Soc. Amer. **31**, 534 (1941).

[29] *D. T. Ewing*, *M. F. Wilson* und *R. P. Hibbard*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 410 (1937).

[30] *M. H. Fejfarova*, *Zd. Fejfar* und *J. Z. Brod*, Čas. Lék. čes. **90**, 66 (1951). Ref.: Exc. Med. Int. **5**, 1457 (1951).

[31] *C. L. Fox*, jr., Analyt. Chemistry **23**, 137 (1951).

[32] *G. W. Fox* und *R. A. Goodwin*, Iowa State Coll. J. Sci. **15**, 119 (1941).

[33] *M. Fred*, *N. H. Nachtrieb* und *F. S. Tomkins*, J. Opt. Soc. Amer. **37**, 279 (1947).

[34] *P. T. Gilbert*, jr., Determination of Sodium and Calcium by Flame Photometry. South Pasadena: Beckman Reprint R-26. 1949.

[35] *P. T. Gilbert*, jr., *R. C. Hawes* und *A. O. Beckman*, Analyt. Chemistry **22**, 772 (1950).

[36] *A. Gouy*, Ann. chim. phys. (5) **18**, 5 (1879).

[37] *M. A. Griggs*, *R. Johnstin* und *B. E. Elledge*, Ind. Eng. Chem. **13**, 99 (1941).

[38] *P. M. Hald*, J. Biol. Chem. **167**, 499 (1946).

[39] *G. Harrison*, *R. Lord* und *J. Loofbourow*, Practical Spectroscopy. New York: Prentice-Hall Inc. 1948.

[40] *C. E. Harvey*, Spectrochemical Procedures. Glendale, Applied Research Laboratories (1950).

[41] *A. Hasler*, Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Flammenspektroskopie. Diss. Zürich (1941).

[42] *R. Herrmann*, Z. ges. exper. Med. **118**, 187 (1952).

[43] *R. Herrmann* und *R. Baumann*, Z. ges. exper. Med. **119**, 487 (1952).

[44] *T. M. Hess*, *J. S. Owens* und *L. G. Reinhardt*, Proc. 7th Summer Conf. Spectrosc. 29—35 (1940).

[45] *J. Heyes*, Angew. Chem. **50**, 871 (1937).

[46] *H. J. Hübener*, Z. physiol. Chem. **289**, 188 (1952).

[47] *W. H. Jansen* und *J. Heyes*, Z. physiol. Chem. **211**, 75 (1932).

[48] *W. H. Jansen* und *J. Heyes*, Z. physik. Chem. (A) **168**, 257 (1934).

[49] *W. H. Jansen* und *J. Heyes*, Z. physik. Chem. (A) **168**, 267 (1934).

[50] *W. H. Jansen* und *J. Heyes*, Z. physik. Chem. (A) **171**, 268 (1934).

[51] *W. H. Jansen* und *J. Heyes*, Z. physik. Chem. (A) **174**, 291 (1935).

[52] *V. Kapuscinski*, *N. Moss*, *B. Zak* und *A. J. Boyle*, Amer. J. Clin. Pathol. **22**, 687 (1952).

[53] *R. J. Keirs* und *S. J. Speck*, J. Dairy Sci. **33**, 413 (1950).

[54] *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc. 23.—24. VII. 1948.
[55] *W. Klyne*, Spectrochim. Acta **4**, 64 (1950).
[56] *S. B. Knight, W. C. Mathis* und *J. R. Graham*, Analyt. Chemistry **23**, 1704 (1951).
[57] *W. C. Lee*, Rep. New Engl. Ass. Chem. Teachers **41**, 102 (1940).
[58] *V. Leppänen* und *O. Forsader*, Scand. J. Clin. Investigation **3**, 33 (1951).
[59] *H. Lundegårdh*, Ark. Kemi **10 A**, Nr. 1 (1928).
[60] *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben. Jena: Gustav Fischer. 1929.
[61] *H. Lundegårdh*, Z. Physik **66**, 109 (1930).
[62] *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. II. Methodische Verbesserungen und praktische Anleitung für die Ausführung von Analysen in den Gebieten der Biologie, Medizin, Agrikulturchemie und des Bergbaus. Jena: Gustav Fischer. 1934.
[63] *R. L. Mitchell*, Biol. Rev. **22**, 1 (1947).
[64] *R. L. Mitchell*, Spectrochim. Acta **4**, 62 (1950).
[65] *R. E. Mosher, A. J. Boyle, E. J. Bird, S. D. Jacobson, T. M. Batchelor, L. T. Iseri* und *G. B. Myers*, Amer. J. Clin. Pathol. **19**, 461 (1949).
[66] *R. E. Mosher, E. J. Bird* und *A. J. Boyle*, Analyt. Chemistry **22**, 715 (1950).
[67] *R. E. Mosher, M. Itano, A. J. Boyle, G. B. Myers* und *L. T. Iseri*, Amer. J. Clin. Pathol. **21**, 75 (1951).
[68] *H. W. Muth* und *W. Beckmann*, Ärztl. Wschr. **7**, 961 (1952).
[69] *H. W. Muth*, Ärztl. Wschr. **8**, 160 (1953).
[70] *N. H. Nachtrieb*, Principles and Practice of Spectrochemical Analysis. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1950.
[71] *S. Natelson*, Amer. J. Clin. Pathol. **20**, 463 (1950).
[72] *E. Norinder*, Biochem. Z. **299**, 168 (1938).
[73] *E. Norinder*, Upsala Läkareförenings Förhandlingar N. F. **45**, 419 (1939).
[74] *E. Norinder*, Biochem. Z. **312**, 188 (1942).
[75] *A. von Oer* und *H. J. Höfert*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **214**, 109 (1951).
[76] *R. R. Overman* und *A. K. Davis*, J. Biol. Chem. **168**, 641 (1947).
[77] *T. D. Parks, H. O. Johnson* und *L. Lykken*, Analyt. Chemistry **20**, 822 (1948).
[78] *Perkin-Elmer Corporation*, Instruction Manual Flame Photometer Model 52-C (1952).
[79] *K. Pfeilsticker*, Spectrochim. Acta **4**, 100 (1950).
[80] *E. C. Prochl* und *W. P. Nelson*, Amer. J. Clin. Pathol. **20**, 806 (1950).
[81] *H. Ramage*, Nature **123**, 601 (1929).
[82] *J. A. Ramsay*, J. Exper. Biol. **27**, 407 (1950).
[83] *J. A. Ramsay, S. W. H. Falloon* und *K. E. Machin*, J. Scient. Instruments **28**, 75 (1951).
[84] *E. Rauterberg* und *E. Knippenberg*, Angew. Chem. **53**, 477 (1940).
[85] *E. Rauterberg* und *E. Knippenberg*, Z. Bodenkunde u. Pflanzenern. **20**, 364 (1941).
[86] *H. Riehm*, Z. Bodenkunde u. Pflanzenern. **28**, 246 (1942).
[87] *H. Riehm*, Z. analyt. Chem. **128**, 249 (1948).
[88] *H. U. Riethmüller* (im Druck).
[89] *H. U. Riethmüller*, Klin. Wschr. **31**, 527 (1953) und *H. U. Riethmüller* und *A. Bretschneider*, Z. physiol. Chem. (im Druck).

[90] *H. R. Robinson, K. J. Newman* und *E. J. Schoeb*, Analyt. Chemistry **22**, 1026 (1950).
[91] *A. K. Rusanov*, Z. analyt. Chem. **98**, 335 (1934).
[92] *W. D. von Schönberg*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **214**, 358 (1952).
[93] *W. G. Schrenk*, Analyt. Chemistry **22**, 1202 (1950).
[94] *W. G. Schrenk* und *F. M. Smith*, Analyt. Chemistry **22**, 1023 (1950).
[95] *W. Schuhknecht* und *F. Waibel*, Angew. Chem. **50**, 299 (1937).
[96] *J. W. Severinghaus* und *J. W. Ferrebee*, J. Biol. Chem. **187**, 621 (1950).
[97] *S. Shapiro* und *H. Hoagland*, Amer. J. Physiol. **153**, 428 (1948).
[98] *I. L. Smith, E. Yeager, N. Kaufman, F. Hovorka* und *Th. D. Kinney*, Arch. Pathology **52**, 321 (1951).
[99] *R. G. Smith, P. Craig, E. J. Bird, A. J. Boyle, L. T. Iseri, S. D. Jacobson* und *G. B. Myers*, Amer. J. Clin. Pathol. **20**, 263 (1950).
[100] *A. G. Spencer*, Lancet **259**/6639, 623 (1950).
[101] *S. Stanford* und *L. English*, Agronomy J. **41**, 446 (1949).
[102] *R. M. Stecher, H. M. Bedell* und *I. Levis*, J. Lab. Clin. Med. **34**, 616 (1949).
[103] Symposium on flame photometry. A. S. T. M. June 1951. Analyt. Chemistry **23**, 1053 (1951).
[104] *K. B. Thomson* und *W. C. Lee*, J. Biol. Chem. **118**, 711 (1937).
[105] *S. J. Toth, A. L. Prince, A. Wallace* und *D. S. Mikkelsen*, Soil Science **66**, 459 (1948).
[106] *M. N. Thruston*, J. Soc. Chem. Ind. **61**, 144 (1942).
[107] *F. Waibel*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **14**, 32 (1935).
[108] *F. Waibel*, Z. techn. Phys. **19**, 394 (1938).
[109] *W. M. Wallace, M. Holliday, M. Cushman* und *J. R. Elkinton*, J. Lab. Clin. Med. **37**, 621 (1951).
[110] *K. Way* und *J. M. Arthur*, Contr. Boyce Thompson Inst. Plant Res. **7**, 103 (1935).
[111] *T. E. Weichselbaum* und *P. L. Varney*, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **71**, 570 (1949).
[112] *P. W. West, P. Folse* und *D. Montgomery*, Analyt. Chemistry **22**, 667 (1950).
[113] *A. F. Willebrands*, jr., Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 799 (1950).
[114] *A. O. Wilson*, J. Clin. Pathol. **5**, 286 (1952).
[115] *B. M. Wright*, Lancet **259**/6643, 883 (1950).
[116] *V. Wynn, S. Simon, R. J. H. Morris, I. R. McDonald* und *D. A. Denton*, Med. J. Australia **1950** 281.
[117] *E. Yeager, I. L. Smith, N. Kaufman, F. Hovorka* und *T. D. Kinney*, Federation Proc. **10**, 375 (1951).
[118] *Zeiss*-Werke, Gebrauchsanweisung zum Zeiss-Flammen-Photometer Modell III. Jena.

Laboratory of Pharmaceutical Chemistry, The University of New Mexico, Albuquerque, N. M.

Optical Crystallographic Properties of Organic Compounds. IV. 2-Phenyl-1,2,3,2H-triazol-4-ylcarbinol and Its Oxidation Products*.

By

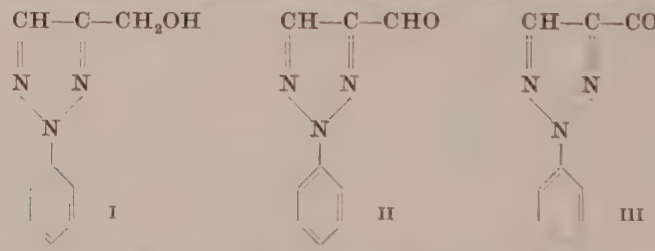
Raymond N. Castle.

(Received April 27, 1953.)

In previous papers[1,2] of this series the optical crystallographic properties of some organic compounds, notably those used in medicine, have been recorded for use in identification. Paper II[3] is a study of such properties of a homologous series to show their variation with increasing molecular weight; the data were interpreted by *Biles*[4].

It seemed of interest to examine the optical crystallographic properties of a compound and its states of oxidation, e. g., a primary alcohol and the corresponding aldehyde and carboxylic acid. Since in the aliphatic and the simple aromatic series at least one member of such a group is liquid, the 2-phenyl-1,2,3,2H-triazoles were chosen for this study.

The structural formulas for the three compounds, 2-phenyl-1,2,3,2H-triazol-4-ylcarbinol (I), 2-phenyl-1,2,3,2H-triazole-4-carboxaldehyde (II), and 2-phenyl-1,2,3,2H-triazole-4-carboxylic acid (III) are shown below.



I II III

These compounds were kindly supplied by Dr. *J. L. Riebsomer*.

Experimental.

The optical crystallographic properties have been determined using a *Bausch* and *Lomb* Model 2 C microscope. The principal indices of

* For paper III of this series, see J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed. 41, 143 (1952).

refraction α, β, and γ have been determined by the immersion method using interference figures as a guide in selecting properly orientated crystals. The values of α and γ were also obtained from crushed fragments showing the highest polarization colors between crossed nicols. The indices of refraction were determined with the light obtained from the sodium vapor lamp which contains the wave lengths 5889 and 5895 Å. Dispersion phenomena, optic sign, etc., were determined using a microscope lamp equipped with a *Corning* Daylight filter. The value of the optical axial angle, 2 V, was calculated from the values of the indices of refraction α, β, and γ, using the more exact formula suggested by *Larsen* and *Berman*[5].

The *Kofler* micro hot stage was used for determination of melting points and for fusion studies. The capillary melting points were determined in the usual capillary tubing with *Anschütz* thermometers at total immersion; thus no stem correction was necessary.

2-Phenyl-1,2,3,2H-triazol-4-ylcarbinol was crystallized from very dilute aqueous ethanol. The compound was somewhat soluble in the immersion media and thus when a match was obtained for the refractive index of the compound. the refractive index of the saturated immersion medium was determined on the high-index *Abbe* refractometer.

The compound was assigned to the orthorhombic system on the basis of the parallel extinction observed and upon the morphology of the crystals. The habit varies from acicular to lath-shaped. Elongation is parallel to YY', therefore both positive or negative depending upon the orientation. $2\,V = 32°$, calculated. The dispersion of the optic axes is extremely great, with abnormal colors present, $v > r$. ZZ' is the acute bisectrix and, therefore, the optic sign is positive. The commonly observed orientation shows an acute bisectrix interference figure giving α and β. An orientation which gives β and γ is also fairly common. The extinction is incomplete on crystals giving an acute bisectrix interference figure, due to the small optic axial angle. $\alpha = 1.622 \pm 0.002$; $\beta = 1.631 \pm 0.001$; $\gamma = 1.762 \pm 0.003$. $\sqrt[3]{\alpha\,\beta\,\gamma} = 1.670$. The birefringence, $B = 14.0 \cdot 10^{-2}$.

The compound melts at 71—72° in the capillary tubing. The micro melting point is 71°. There is no evidence of polymorphism, and the compound does not sublime upon heating upon the micro hot stage.

2-Phenyl-1,2,3,2H-triazole-4-carboxaldehyde could be obtained in a form suitable for optical study from ethanol, water, or from aqueous ethanol. The compound was very soluble in the immersion media and made optical study especially difficult. It was necessary to determine the refractive index of the saturated oil as described above.

The compound was assigned to the orthorhombic system on the basis of the parallel extinction observed and upon the morphology of the crystals. The crystal habit is lath shaped. They are elongated parallel

to the vibration direction of the fast ray, therefore the sign of elongation is negative. The optic axial angle, 2 V, is large, at least 75°, estimated from the curvature of the isogyre. The dispersion of the optic axes is moderate, $r > v$. ZZ' is the acute bisectrix, therefore the optic sign is positive. The commonly observed orientation shows an acute bisectrix interference figure from which α and β can be determined. Optic normal orientations from which α and γ can be determined are also fairly common. $\alpha = 1.488 \pm 0.003$; $\beta = 1.666 \pm 0.002$; $\gamma > 1.84$. $\sqrt[3]{\alpha\beta\gamma} > 1.659$. The birefringence, $B > 35.6 \cdot 10^{-2}$.

The compound melts at 68.5—69.2° in the capillary tubing. The micro melting point is 68.3°. There is no evidence of polymorphism and the compound does not sublime upon the hot stage.

2-Phenyl-1,2,3,2H-triazole-4-carboxylic acid was crystallized from ethanol. The acid is much less soluble in organic solvents than the alcohol or the aldehyde. As a result no difficulty was encountered in the determination of the optical properties because of solubility in the immersion media.

The compound was assigned to the orthorhombic system on the basis of the parallel extinction observed and upon the morphology of the crystals. The crystal habit is tabular. The crystal is elongated parallel to the vibration direction of the slow ray, therefore the sign of elongation is positive. $2\,V = 88°$, calculated. The dispersion of the optic axes is extremely great, so much so that the isogyres are entirely colored. $v > r$. The compound also shows abnormal polarization colors because of the extreme dispersion. ZZ' is the acute bisectrix and, therefore, the optic sign is positive. The commonly observed orientation shows an optic axis interference figure from which the β index of refraction can be obtained. Optic normal orientations from which the α and γ refractive indices can be determined are also frequently observed. $\alpha = 1.624 \pm 0.002$; $\beta = 1.658 \pm 0.001$; $\gamma = 1.696 \pm 0.001$. $\sqrt[3]{\alpha\beta\gamma} = 1.659$. The birefringence, $B = 7.2 \cdot 10^{-2}$.

The compound melts at 193—195° in the capillary tubing. The micro melting point is 196°. The compound sublimes at 150° to give long slender needles (acicular habit). On cooling a fused sample of the compound, the melt grows very rapidly, always toward the center where the radiating needles come together and intergrow. When the melt is completely solidified, spherulites of radiating needles are scattered in the center and predominate near the corners.

Discussion.

It was hoped that some clear cut trend in optical properties might be established in this oxidation series, but apparently such a relationship, if existing, will not emerge until other systems can be studied. Perhaps

the molecular complexity of this series is too great for a simple relationship to be evident.

On the basis of information advanced by *Evans*[6], rod shaped crystals which posses high positive birefringence have the molecules parallel to the direction of greatest refractive index (parallel to the direction of the *ZZ'* ellipsoidal axis). 2-Phenyl-1,2,3,2H-triazole-4-carboxaldehyde with the very large positive birefringence of greater than $35.6 \cdot 10^{-2}$ fulfills this requirement and thus this orientation is predicted upon this basis. The corresponding carboxylic acid on the other hand possesses a low positive birefringence ($7.2 \cdot 10^{-2}$). The planar groups in this molecule are presumably oriented in a random fashion.

Other optical crystallographic studies wherein correlations may exist are in progress.

Summary.

The optical crystallographic properties of three triazoles, formulas (I), (II), and (III), have been determined. The aldehyde (II) shows very large positive birefringence. The optical properties are sufficiently different to be useful for positive identification of the compounds. The behavior of the compounds on the micro hot stage was examined and the micro melting points are recorded.

Zusammenfassung.

N-Phenyl-C-Oxymethylosotriazol (I), N-Phenylosotriazolaldehyd (II) und N-Phenylosotriazolcarbonsäure (III) wurden hinsichtlich ihrer kristalloptischen Eigenschaften und ihres Verhaltens beim Erhitzen unter dem Mikroskop untersucht. Der Aldehyd zeigt sehr starke positive Doppelbrechung. Die optischen Eigenschaften sind hinreichend verschieden, um mit ihrer Hilfe die eindeutige Identifizierung dieser Verbindungen durchzuführen.

Résumé.

On a examiné sous le microscope le N-phényl C-oxyméthylosotriazole, le N-phénylosotriazole-aldéhyde et l'acide N-phénylosotriazole-carboxylique du point de vue de leurs propriétés cristallo-optiques et de leur comportement par chauffage. L'aldéhyde montre une très forte biréfringence positive. Les propriétés optiques sont suffisamment différentes pour permettre d'identifier ces composés sans ambiguité.

Literature.

[1] *R. N. Castle*, J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed. **38**, 47 (1949).
[2] *R. N. Castle*, J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed. **41**, 143 (1952).
[3] *R. N. Castle*, Mikrochem. **38**, 92 (1951).
[4] *J. A. Biles*, Mikrochem. **39**, 69 (1952).
[5] *E. S. Larsen* and *H. Berman*, The Microscopic Determination of Non-opaque Minerals, 2nd edition, U. S. Department of Interior, Geological Survey Bulletin No. 848, Washington, D. C., 1943, p. 6.
[6] *R. C. Evans*, An Introduction to Crystal Chemistry. p. 270. London: Cambridge University Press. 1939.

Laboratoire de Recherches micro-analytiques.
École nationale supérieure de Chimie de Paris. 11, rue Pierre Curie. Paris, 5.

Contribution au dosage colorimétrique du Césium*.

Par

Clément Duval et Mme Marly Doan.

(Reçu le 6 mai 1953.)

Introduction. Le césium, métal alcalin très disséminé, acquiert une importance de plus en plus grande pour la confection des cellules photo-émissives. En raison des difficultés de sa séparation avec le potassium et le rubidium, dues surtout aux relations étroites d'isomorphisme entre ces trois métaux et, par suite, dues à la grandeur voisine des rayons atomiques, la chimie analytique du césium est peu avancée. Ces difficultés sont fort heureusement maintenant vaincues grâce à la méthode d'analyse par chromatographie de partage sur papier mise au point par *C. C. Miller* et *R. J. Magee*[1].

On peut récupérer les deux métaux rares sous forme de cobaltinitrite de plomb-rubidium (noir-brun) et de cobaltinitrite de plomb-césium (orangé-brun). C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant de mettre au point un certain nombre de méthodes spectrophotométriques à l'exclusion des méthodes fluorimétriques, pour pouvoir les évaluer rapidement. Dans ce mémoire, nous ne nous occuperons que du césium. La technique la plus simple consistait à essayer d'adapter au césium celles des méthodes qui avaient fait leur preuve dans le cas du potassium.

Avec le césium, toutefois, il se présente un fait nouveau digne de remarque; quand on en traite un sel par le cobaltinitrite de sodium, contrairement à ce qui se passe avec le rubidium, le potassium et le thallium, le précipité apparu n'est pas souillé de sodium et le degré d'hydratation du sel complexe est connu, de sorte que les difficultés inhérentes au dosage du potassium risquent fort d'être levées. C'est

* Résumé du mémoire présenté le 21 octobre 1952 par Mme *Marly Doan* devant la Faculté des Sciences de Paris, pour l'obtention du diplôme d'Études supérieures.

bien ce qu'a vérifié l'expérience. Ainsi compris, le présent travail a été effectué sur le plan suivant:

Dans une première partie, nous avons étudié la détermination directe par spectrophotométrie de flamme en profitant de la raie infrarouge très bien isolable à 8521,2 Å; il s'agit d'une méthode excellente.

Dans une deuxième partie purement chimique, nous avons pris comme réactifs: 1° la dipicrylamine, qui fournit une méthode rapide et sensible mais manquant de précision; 2° l'acide picrique conduisant à un procédé excellent à divers points de vue mais présentant une moindre sensibilité; 3° l'acide platichlorhydrique, réactif long à préparer et difficile à garder, qui nous a fourni deux méthodes assurément moins bonnes que les précédentes, mais encore acceptables: la réduction en platochlorure par un sel d'étain et la transformation en platiiodure par l'iodure de potassium.

La troisième partie également chimique est réservée à la précipitation en cobaltinitrite de formule $Cs_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$. Nous n'avons pas essayé d'utiliser la coloration propre de ce composé, soit en solution, soit en suspension. Nous avons porté tout de suite notre attention sur quatre variantes, deux d'entre elles (méthode au sel nitroso-R, méthode au thiocyanate) permettant de déterminer le cobalt, les deux autres (*x*-naphtylamine et acide sulfanilique, d'une part et novocaïne, d'autre part) permettant de doser les groupements NO_2.

Telles sont les méthodes que nous avons sélectionnées et pour lesquelles on trouvera plus loin les défauts et les qualités avec les tableaux de chiffres justificatifs.

Les mesures ont été effectuées, en ce qui concerne la partie chimique, d'abord sur le colorimètre «Junior» de la Société Electro-Synthèse, ensuite, sur l'appareil de *Bonet-Maury* à réseau, de la société Jouan. En ce qui concerne la spectrophotométrie de flamme, nous avons largement utilisé l'excellent dispositif établi à l'Institut national agronomique de Paris par *M. Pinta*[2], sous la direction du Pr. *M. Servigne*, employant la partie optique d'un spectrographe comme monochromateur et un gicleur d'un type classique alimenté par l'air comprimé et par l'acétylène d'une bombe avec pression constamment contrôlée. La plaque photographique du spectrographe est remplacée par une échelle graduée sur verre dépoli, permettant à coup sûr de déterminer l'endroit précis où il faudra disposer la cellule photoélectrique en relation avec le galvanomètre enregistreur.

Première partie.

Dosage par spectrophotométrie de flamme.

Nous avons utilisé successivement trois dérivés de césium: le chlorure, le dipicrylaminate et le picrate.

Solution de chlorure. *V. Gazzi*[3] qui a déjà expérimenté cette méthode en 1939 pour l'analyse des poussières de roches indique comme limite inférieure de dosage 0,1 p. p. m. De notre côté, nous avons opéré avec deux liqueurs différentes, contenant l'une 1 mg Cs/ml et l'autre 5 mg Cs/ml. Ces quantités ont été établies par pesée directe d'un sel commercial, cristallisé, sec sur la balance au $^1/_{100}$ de mg.

La courbe d'étalonnage est sensiblement rectiligne entre ces deux teneurs. Les résultats des mesures sont approchés avec une erreur de 1 à 1,5% dans ce domaine. Ce sont ces liqueurs ainsi titrées et dont la pureté est suffisamment prouvée qui nous ont servi de point de départ pour ce travail.

Solution de dipicrylaminate. La courbe d'étalonnage construite pour des teneurs comprises entre 100 et 200 μg Cs/ml est encore une ligne droite. Nos essais ont ensuite porté sur trois solutions de contrôle contenant respectivement 117, 170 et 191 μg par ml. Les écarts respectifs sont alors — 2,5, + 13 et — 4%.

Comme on peut le constater, les résultats sont moins bons que dans le cas du chlorure. La matière organique combinée et l'acétone comme dissolvant du précipité de dipicrylaminate jouent donc un rôle défavorable sur la précision du résultat.

Solution de picrate. La courbe d'étalonnage a été établie avec les teneurs comprises entre 100 et 450 μg Cs/ml. Elle est encore régulière et normale. Les résultats obtenus sont:

Teneur en μg/ml...	200	300	400
Écart en %	— 2	+ 1,3	— 5

En conclusion de cette première partie, il ne faut appliquer la méthode de spectrophotométrie de flamme qu'à des solutions de chlorure et éviter l'emploi des dérivés organiques.

Des essais ultérieurs ont montré que les solutions de nitrates donnaient aussi de bons résultats.

Deuxième partie.

Dosage par photométrie et par spectrophotométrie.

Nous étudierons successivement les procédés par la dipicrylamine, l'acide picrique et l'acide platichlorhydrique (2 méthodes). Avant nous, deux auteurs avaient proposé des méthodes colorimétriques utilisant une comparaison avec des échantillons standard sur papier et conduisant à des écarts de 5 à 10%. L'une d'elles due à *Burkser* et *Feldman*[2] utilise la précipitation du césium en silicomolybdate et la réduction par le chlorure d'étain du molybdène contenu. L'autre est une application directe de la réaction à la touche du césium par *Burkser* et *Kutschment*[5] en précipitant le bromure triple $Cs_2Au_2PtBr_{12}$.

a) *Dosage avec la dipicrylamine.* La dipicrylamine ou hexanitrodiphénylamine $(NO_2)_3C_6H_2—NH—C_6H_2(NO_2)_3$ détermine sur le produit d'évaporation à sec d'un sel de césium, un précipité rouge-orangé dans lequel l'atome de césium se substitue à l'hydrogène du groupe imino. Comme ce précipité est relativement soluble dans l'eau, on est conduit à opérer avec des solutions concentrées, à effectuer toutes les opérations de filtrage et de lavage au voisinage de 0°. Le précipité, repris par l'acétone fournit une liqueur orange stable pendant deux jours au moins. La courbe d'absorption de cette solution a été construite à l'aide du spectrophotomètre électronique de Jobin et Yvon entre 2200 et 6000 Å de 100 en 100 Å. La solution avec laquelle on a établi cette courbe contenait 1,6 μg Cs métal/ml. La courbe montre vers 2600 Å la plus grande absorption. Entre 3900 et 4200 Å, elle présente un autre maximum aplati. Une deuxième courbe a été construite avec 0,64 μg/ml pour déterminer la hauteur des maxima en lumière ultraviolette. Pour 0,64 μg/ml, la densité optique est 1,6 au voisinage de 2600 Å. La courbe d'étalonnage fut établie avec le même spectrophotomètre à 4200 Å. On s'est servi de la lampe à tungstène, de la cellule à antimoine et d'une cuve en verre ordinaire d'un centimètre. Les concentrations ont varié entre 0,8 et 3,2 μg Cs/ml, intervalle dans lequel la loi de *Beer* s'applique. La densité optique passe de 0,1 à 0,4. Dans le cas de la dipicrylamine, les mesures ont été faites simplement avec le colorimètre Junior muni du filtre violet. Les concentrations choisies variaient entre 0,2 et 1 μg/ml, ce qui correspondait à une variation de l'échelle entre 84 et 97 lorsqu'on choisissait conventionnellement la division 100 de l'échelle pour le cas de la cuve remplie d'eau bidistillée. Six séries d'expériences résumées dans le tableau ci-dessous ont donné une précision comprise entre 1,9 et 3,6%. En appliquant à ces six mesures, la formule bien connue de l'écart à la moyenne, on trouve 2,9%.

Teneur en μg/ml...	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
Écart en %.....	3,3	3,9	3,6	2,4	1,9	1,9

Nous conseillons d'utiliser le mode opératoire suivant calqué sur celui de *Kolthoff* et *Bendix*[6]:

Le réactif se prépare en mélangeant bien et abandonnant pendant 15 à 20 heures avant de filtrer, 3 g de dipicrylamine, 1,3 g de magnésie MgO et 100 ml d'eau. Pour un dosage de 0,01 à 0,1 mg de chlorure de césium par exemple, évaporer la solution à sec dans une capsulette de porcelaine. On ajoute 3 gouttes de réactif; on dispose la capsulette dans l'eau glacée pendant au moins 15 minutes. On sépare alors le liquide à l'aide de la baguette filtrante de verre fritté N° 3, lave le précipité avec deux gouttes d'eau glacée et avec 7 gouttes d'eau saturée à 0° par le précipité et finalement avec une goutte d'eau. Il est très important que toutes ces opérations soient faites à 0°. Le précipité est alors repris

par 5 ml d'acétone puis, on complète à 25 ml dans une fiole jaugée, avec de la soude 0,0001 N pour empêcher toute hydrolyse. Enfin, on effectue la mesure colorimétrique directement après dilution.

b) *Dosage avec l'acide picrique.* L'acide picrique en solution alcoolique saturée détermine, dans la solution neutre d'un sel de césium, un précipité jaune de picrate, dont la solution aqueuse se prête aux déterminations colorimétriques. La courbe d'absorption pour une teneur de 12.5 μg Cs/ml présente entre 3000 et 9000 Å un maximum très accentué à 3600 Å et deux autres maxima moins bien marqués entre 3200—3300 et 3900—4000 Å. La courbe d'étalonnage a été construite à 3600 Å à l'aide de la lampe à hydrogène, la cellule à antimoine et d'une cuve de quartz d'un centimètre. Entre 1 et 20 μg/ml, la loi de *Beer* est applicable. Nous avons fait aussi des mesures dans le visible avec application du filtre bleu N° 8 Junior. Les dosages ont porté sur des teneurs allant de 16 à 64 μg/ml et, simultanément, on a noté des déviations sur l'échelle allant de 89 à 95 (l'eau pure donnant toujours la déviation 100). Sept mesures différentes résumées dans le tableau ci-dessous, ont conduit à une précision comprise entre $\pm$ 0,7 et + 2,8%. L'écart à la moyenne est 1,9%.

Teneur en μg/ml...	16	20	32	40	48	60	64
Écart en %	2,8	2,7	2,0	2,5	1,1	1,8	0,7

Le mode opératoire que nous avons adopté est analogue à celui de *Caley*[7]. Le réactif est une solution saturée d'acide picrique dans l'éthanol absolu. Il est très important de maintenir sa température à 20°, car, au-dessous, un peu d'acide picrique précipite et au-dessus, la solubilité relative du picrate cause des résultats trop bas. On évapore dans une capsule de porcelaine, au bain-marie, la solution du sel de césium à doser et quand elle est amenée à sec sans calciner, on reprend par 1 ml d'eau. En agitant et maintenant à 20°, on ajoute progressivement 7,5 ml de la solution d'acide picrique. On abandonne à la précipitation pendant 45 min et agite éventuellement toutes les 5 minutes. On essore ensuite avec la baguette filtrante, puis, lave avec 5 ou 6 portions d'un ml d'éther, en pratique, jusqu'à ce que la solution éthérée soit incolore; à ce moment, on dissout le précipité dans une petite quantité d'eau pure, étend jusqu'à volume connu et fait la mesure colorimétrique.

c) *Dosage avec l'acide platichlorhydrique.* La solution aqueuse d'acide platichlorhydrique $H_2[PtCl_6]$ fournit avec les sels de césium un précipité jaune pâle de formule $Cs_2[PtCl_6]$. La mesure de la couleur propre de la solution de ce précipité redissous dans un grand volume d'eau a été tentée, mais la teinte se montre trop pâle en raison des faibles concentrations sur lesquelles nous opérons, ce qui n'a pas conduit à des résultats précis. Par contre, en utilisant deux variantes déjà bien connues dans la chimie du potassium, nous avons obtenu des résultats dignes d'être mentionnés.

c_1) *Réduction par le chlorure stanneux.* Lorsqu'on traite le complexe ci-dessus, contenant du platine tétravalent par un réducteur comme le chlorure stanneux, la valence du métal devient deux et la teinte passe du jaune clair au jaune d'or. La courbe d'absorption montre pour ce platochlorure $Cs_2[PtCl_4]$ un maximum vers 4700 Å pour une teneur de 2 μg Cs/ml. Courbes et mesures ont été effectuées avec l'appareil de *Bonet-Maury* en se servant du filtre complémentaire vert. L'essai à blanc, donc effectué avec l'eau bidistillée, conduit à une correction de 0,0440. Les résultats de six mesures différentes portant sur des poids de césium compris entre 1,6 et 4 μg/ml sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Teneur en μg/ml...	1,6	2,0	2,4	3,0	3,6	4,0
Erreur en %.....	5,0	6,6	4,5	5,7	2,4	2,3

Les mesures ayant été effectuées à 4700 Å, la précision oscille entre 2,3 et 6,6%. La précision moyenne est 4,4%. Le mode opératoire adopté a déjà été expérimenté dans le cas du potassium sur les sols, les plantes et le serum sanguin par divers auteurs, en particulier par *Tenerey* et *Anderson*[8]. Le réactif s'obtient en dissolvant du platine dans l'eau régale en l'absence de lumière et de poussière. On étend à un volume donné, de façon que le réactif contienne 10% de platine. On utilise aussi une solution de chlorure stanneux à 10% dans l'acide chlorhydrique $^1/_5$.

Dans un microtube de centrifugeuse, on dispose environ 1 ml de la liqueur de césium à doser et dont l'acidité est environ N/10 en acide chlorhydrique. On y ajoute pour chaque centimètre cube de solution, 0,5 ml du réactif platinique. On agite et abandonne pendant 5 minutes dans la glacière; on dilue 4 à 5 fois avec de l'alcool éthylique absolu, glacé et saturé de réactif; on agite avec une aiguille de verre qu'on lave ensuite soigneusement avec une goutte d'alcool et l'on abandonne de nouveau à la glacière pendant 20 minutes. On centrifuge alors à 3500 t/min et lave deux fois avec l'alcool pur glacé. On maintient le tube vers 65° pendant quelques minutes pour en chasser l'alcool et reprend enfin le précipité par l'eau chaude pure (par exemple, pour un précipité formé avec 0,2 mg de césium, utiliser 10 ml d'eau à 70°). On étend à volume déterminé, puis, on fait la mesure à la longueur d'onde indiquée.

c_2) *Double décomposition avec l'iodure de potassium.* On sait que ce sel réagit sur le platichlorure en fournissant, dans le cas du potassium, une coloration rouge bordeaux, stable pendant 24 heures et suivant la loi de *Beer* (*Cameron* et *Failyer*[9]). Nous avons transposé cette méthode au cas du césium, de façon à obtenir un platiiodure de césium en solution.

La courbe d'absorption tracée entre 5200 et 4600 Å montre un maximum à 4900 Å, exactement comme dans le cas du sel de potassium. Les six expériences exécutées sur le colorimètre de *Bonet-Maury* ont servi à doser des quantités de césium comprises entre 1,6 et 4 μg/ml. La loi

de *Beer* s'applique dans cet intervalle. Les écarts sont compris entre 1,9 et 6,5%, ce qui conduit à une précision moyenne de 4,3% en faisant toutes les mesures avec l'écran complémentaire vert et tenant compte de l'essai à blanc qui donne une transmission optique de 0.0430.

Teneur en µg/ml...	1,6	2,0	2,5	3,0	3,6	4,0
Écarts en %	3,6	5,6	1,9	6,5	5,8	2,6

Remarquons que la coloration rouge-brun obtenue ne se maintient pas stable pendant 24 heures dans le cas du césium. Nous proposons le mode opératoire suivant.

Le précipité de platichlorure de césium s'obtient exactement comme il est dit plus haut en c_1. On utilise comme réactif, une solution aqueuse d'iodure de potassium à 5%. Le précipité de platichlorure, obtenu avec les quantités de césium comprises dans l'intervalle ci-dessus, est dissous dans l'eau chaude. On lui ajoute 0,5 ml d'acide chlorhydrique N et 1 ml de réactif. Dès ce moment, on peut abandonner pendant 45 minutes à l'obscurité ou bien chauffer pendant 5 minutes à 65° pour faire atteindre à la couleur de la solution son maximum d'intensité. Après refroidissement éventuel jusqu'à la température ordinaire, on dilue à 10 ml et effectue la mesure colorimétrique.

Troisième partie.

Il est bien connu qu'en ajoutant une solution de cobaltinitrite de sodium dans un sel de potassium, de rubidium ou de thallium monovalent, le précipité ne présente pas une formule définie. C'est un mélange comme l'ont prouvé les examens avec le microscope électronique. En particulier, le rapport K/Na, et, par suite, les rapports Co/K ou NO_2/K ne sont pas constants. Rien de semblable ne se produit avec le césium comme l'ont montré *T. Duval* et *C. Duval*[10]; en opérant dans des conditions bien précises, le précipité formé possède constamment la formule $Cs_3[Co(NO_2)_6] \cdot 1\,H_2O$. A propos de ce sel complexe, nous avons utilisé quatre méthodes colorimétriques, deux servant à doser le cobalt et deux autres à doser le nitrite.

a) *Dosage du cobalt contenu avec le sel nitroso-R.* Nous avons commencé par vérifier que le maximum de la courbe d'absorption du complexe interne donné avec le sel nitroso-R et le cobalt a lieu à 4700 Å, après avoir exploré cette courbe entre 4400 et 5200 Å. La coloration rouge est très stable et suit la loi de *Beer*. Nous avons construit la droite d'étalonnage avec des quantités de césium comprises entre 0,4 et 2,4 µg/ml. Huit mesures effectuées par cette technique ont donné les résultats suivants:

Teneur en µg/ml	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4
Écarts en % ...	4,8	4,7	2,4	2,5	2,6	2,3	1,1	1,2

On voit que les écarts sont compris entre 1,1 et 4,8% et qu'ils conduisent à une précision moyenne de 2,9%.

Pour les quatre procédés issus de la méthode au cobaltinitrite, nous avons uniformément employé une méthode calquée sur celle de *Strecker* et *Diaz*[11]:

Le réactif se prépare en dissolvant d'une part 28,6 g de nitrate de cobalt dans 50 ml d'acide acétique cristallisable puis en diluant à 300 ml. On dissout d'autre part 180 g de nitrite de sodium dans 50 ml d'eau. On mélange volume à volume 24 heures avant l'emploi, puis, on filtre. Pour les quatre méthodes étudiées, le mode de précipitation et de lavage est commun.

Dans un tube de microcentrifugeuse, on dispose 0,5 à 1 ml de liqueur à doser contenant entre 20 et 50 μg de césium par ml et faiblement acidulée par l'acide acétique. On précipite à 80° environ par un excès (par exemple, 4 ml pour 20 mg de chlorure de césium) de réactif tout en secouant. Après 24 heures de repos, on centrifuge et lave deux fois par décantation avec l'acide acétique à 10%.

Le précipité formé et lavé comme il vient d'être dit, est repris par la quantité nécessaire (quelques gouttes) d'acide chlorhydrique N/10. Ensuite, on ajoute deux gouttes de phénolphtaléine (0,1% dans l'alcool) et avec prudence, quelques gouttes de potasse à 10% jusqu'à virage; puis, on revient en arrière avec une minime goutte d'acide chlorhydrique et ajoute encore dix gouttes du même acide N/25, ce qui a pour effet d'ajuster le p_H du milieu à la valeur convenable. A ce moment, on développe la couleur avec 4 ml du réactif préparé suivant la formule habituelle que nous rappelons:

1° Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre dans un peu d'eau 25 mg de sel nitroso-R.

2° Dans un autre récipient, dissoudre 20 g d'acétate de sodium dans 40 ml d'eau et 5 ml d'acide chlorhydrique N/25. Mélanger le contenu de ces fioles et étendre à 100 ml.

La fiole contenant la liqueur à doser est alors disposée pendant une minute dans le bain-marie bouillant pour développer au maximum l'intensité de la coloration rouge.

On sait que le sel nitroso-R possède une couleur propre qui gêne considérablement l'exécution de la mesure. Différents procédés ont déjà été proposés pour détruire l'excès du réactif sans toucher au complexe interne. Parmi tous ceux que nous avons essayés, nous donnons la préférence à la décoloration par l'eau de brome. En effet, préalablement, nous avons réalisé l'expérience suivante: Une solution aqueuse de sel nitroso-R est portée à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré et l'eau de brome. On contrôle la fin du dégagement de brome avec un papier à la fluorescéine. La liqueur est alors complètement décolorée. Le complexe interne n'est pas altéré dans les mêmes conditions.

b) *Dosage du cobalt avec le thiocyanate d'ammonium.* On sait que le cobalt fournit avec le thiocyanate d'ammonium, en présence d'acétone ou d'alcool éthylique, une coloration bleu-lavande, proposée depuis longtemps en colorimétrie sous le nom de réaction de *Vogel*. Nous l'avons adaptée ici en suivant la technique de *Remy*[12]. Un maximum d'absorption se présente à 6200 Å, la mesure de contrôle ayant été faite avec le spectro-colorimètre de *Bonet-Maury* muni du filtre complémentaire rouge. La loi de *Beer* s'est montrée très bien applicable dans le domaine de 4 à 16 μg Cs/ml, intervalle dans lequel nous avons effectué six mesures, qui nous ont donné, comme le montre le tableau suivant une précision moyenne de 2,7%.

Teneur en μg/ml	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	16,0
Écart en % ...	4,2	2,5	2,6	2,9	2,3	1,5

Le réactif nécessaire est formé, d'après *Sandell*[13], en dissolvant du thiocyanate d'ammonium dans l'eau, de façon à réaliser une solution à 50%. Nous supposons le précipité de cobaltinitrite préparé et lavé comme il est dit ci-dessus en a). On dissout ce précipité dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique N et on ajoute 1 ml de la solution de thiocyanate et de l'acétone jusqu'à ce que sa teneur dépasse 50% du volume final. La concentration résultante en thiocyanate ne doit pas descendre au-dessous de 5%. Au bout de quelques minutes, on fait la mesure.

c) *Dosage du nitrite à l'aide du réactif de Griess.* Dans cette méthode bien connue, on mesure non pas l'intensité de la coloration rouge donnée avec l'acide sulfanilique et l'α-naphtylamine, mais celle de la coloration jaune donnée par la soude avec le dérivé diazoaminé, d'après *Alten, Weiland* et *Kurmies*[14]. Cette coloration jaune est très stable et son maximum s'obtient immédiatement (*Herzner*[15]). Dans ces conditions, la courbe d'absorption présente un maximum vers 4700 Å et la loi de *Beer* se montre applicable entre 0,1 à 0,9 μg/ml et 1,2 à 1,6 μg ml. Pour le premier intervalle, nous avons fait six mesures qui conduisent à une précision de 2,6% et pour le second, trois mesures, qui permettent d'atteindre seulement 3,2% comme le montre le tableau ci-dessous.

Teneur en μg/ml	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,2	1,4	1,6
Écart en % ...	2,3	2,0	3,5	2,1	2,8	2,8	3,3	3,4	2,9

En ce qui concerne le mode opératoire, les réactifs nécessaires sont: 1° une solution à 1% d'acide sulfanilique dans l'acide acétique à 30%. 2° une solution de 0,1 g d'α-naphtylamine dans 30 ml d'eau: faire bouillir, filtrer à chaud et ajouter 2 gouttes d'acétate de sodium à 10% et garder la solution obtenue à l'obscurité. 3° une solution de soude 2 N et une autre 0,1 N.

Le précipité de cobaltinitrite de sodium préparé et lavé, comme il est dit ci-dessus en a), est repris par 3 ml de soude 0,1 N. Le tube à

centrifuger est disposé à 70° dans le bain-marie, jusqu'à ce que la décomposition du précipité jaune en hydroxyde de couleur brun-noir soit achevée. Sur un micro-entonnoir, on filtre pour débarrasser la liqueur de cet hydroxyde et on lave le précipité à plusieurs reprises avec quelques ml d'eau chaude. On ajuste le filtrat à un volume connu. A une partie aliquote, dans une autre fiole, on ajoute 1 ml d'acide sulfanilique puis 3 minutes après, 1 ml d'α-naphtylamine. Il se forme d'abord une coloration rouge violacée qu'on laisse se développer pendant 15 minutes. On verse alors 5 à 10 ml de soude 2 N; la couleur jaune se développe instantanément; on étend au trait et l'on fait la mesure.

d) *Dosage du nitrite à l'aide de la novocaïne.* Nous avons retenu, d'autre part, la technique de *B. Lange*[16] qui consiste à substituer la novocaïne (procaïne) à l'acide sulfanilique, ce qui en milieu acide, donne une coloration rouge, commodément observable avec l'appareil Junior muni du filtre bleu N° 8. Les concentrations utilisées ont varié de 0,6 à 1 μg Cs/ml tandis que simultanément, les déviations sur le cadran étaient comprises entre 79 et 67 (toujours comparativement à la déviation 100 pour l'eau pure). Dans cet intervalle, la loi de *Beer* est applicable. Un essai à blanc a montré que l'absorption due au réactif était négligeable. Trois expériences différentes ont conduit aux chiffres du tableau suivant où l'on remarque que la précision moyenne est 2,4%:

Teneur en μg/ml...	0,6	0,8	1,0
Écart en %	2,8	2,1	2,4

On prépare d'abord le réactif suivant: 1° une solution de novocaïne à raison de 3 g dans 15 ml d'acide acétique cristallisable et dilution à 100 ml, 2° une solution d'α-naphtylamine; on fait bouillir 0,1 g de produit dans 30 ml d'eau, filtre à chaud et lave avec 15 ml d'eau bouillante, ajoute 15 ml d'acide acétique cristallisable et complète à 150 ml avec de l'eau. La liqueur doit être incolore. La décomposition du précipité de cobaltinitrite de césium par la soude est conduite exactement comme dans le cas précédent. La solution de nitrite mélangée des eaux de lavage est alors traitée par 2 ml de la solution de novocaïne, puis, par 5 ml de solution d'α-naphtylamine. On attend 45 minutes avant de pouvoir faire la mesure.

Discussion.

On vient de lire un résumé des méthodes de dosage colorimétrique du césium à l'aide de 10 méthodes que nous avons sélectionnées. En gros, on peut dire que toutes conduisent à peu près à la même précision. Cependant, la spectrophotométrie de flamme conserve sur les autres l'avantage de pouvoir travailler sur la substance initiale sans séparation préalable et elle est remarquable par sa rapidité et, disons-le, par son

élégance. Cependant, elle exige un matériel encore très coûteux et elle n'est intéressante, en raison des difficultés de réglage, que si l'on a plusieurs centaines de dosages à effectuer. De plus, cette méthode, en ce qui concerne les solutions, n'est pas d'emploi universel; elle paraît être restreinte à l'usage du chlorure et du nitrate de césium; les composés organiques semblent être exclus.

Nous mettons sur le même plan les méthodes à la dipicrylamine et à l'acide picrique et nous serions plutôt d'avis de laisser de côté les deux procédés utilisant l'acide platichlorhydrique.

En ce qui concerne les quatre méthodes issues du cobaltinitrite que nous avons sélectionnées parmi 22 autres, nous donnons la préférence au dosage du nitrite par rapport à celui du cobalt. Nous croyons en outre qu'il est inutile de recourir à la novocaïne et autres amines du même genre, car l'ancien procédé de *Griess* se montre à la fois simple, économique, exact et très sensible.

Résumé.

On décrit 10 méthodes de dosage colorimétrique du césium, métal séparé du potassium et du rubidium par chromatographie sur papier suivant *Miller* et *Magee*. Les procédés retenus sont la spectrophotométrie de flamme, l'analyse à l'aide de la dipicrylamine, de l'acide picrique, l'acide platichlorhydrique (2 variantes), puis la précipitation en cobaltinitrite, corps défini dont on dose le cobalt par deux procédés et le nitrite par deux autres variantes. La préférence des auteurs va à la méthode de *Griess* modifiée.

Zusammenfassung.

Nach *Miller* und *Magee* papierchromatographisch von Kalium und Rubidium getrenntes Cäsium kann nach zehn verschiedenen Methoden kolorimetrisch bestimmt werden. Die beschriebenen Verfahren beruhen auf der Flammenphotometrie, der Bestimmung mittels Dipikrylamin, mittels Pikrinsäure oder mittels Platinchlorwasserstoffsäure (2 Varianten); weiters auf der Fällung als Kobaltinitrit und Bestimmung des Kobalts nach zwei verschiedenen Methoden oder Bestimmung des Nitrits gleichfalls nach zwei weiteren Methoden. Die Verfasser geben einem modifizierten Verfahren nach *Griess* den Vorzug.

Summary.

Cesium separated from potassium and rubidium by paper chromatography by the method of *Miller* and *Magee* can be determined colorimetrically by 10 different methods. The procedures described are based on flame photometry, determination by means of dipicrylamine, by picric acid, or by means of chloroplatinic acid (2 variants); also on precipitation as cobaltinitrite and determination of the cobalt by two different methods or determination of the nitrite likewise by two methods. The authors prefer a modified version of a method given by *Griess*.

Bibliographie.

[1] *C. C. Miller* et *R. J. Magee*, J. Chem. Soc. London **1951**, 3183.
[2] *M. Pinta*, Contribution à l'étude des spectres de flamme. Thèse d'Ingénieur-Docteur. N° 389. Paris. 28 janvier 1953.
[3] *V. Gazzi*, Ann. chim. applicata **29**, 500 (1939).
[4] *E. S. Burkser* et *E. V. Feldman*, Betriebslab. **7**, 166 (1938).
[5] *E. S. Burkser* et *M. L. Kutschment*, Mikrochem. **19**, 18 (1935).
[6] *I. M. Kolthoff* et *G. H. Bendix*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 94 (1939).
[7] *E. R. Caley*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 539 (1931).
[8] *R. E. Tenerey* et *C. E. Anderson*, J. Biol. Chem. **135**, 659 (1940).
[9] *F. K. Cameron* et *G. H. Failyer*, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 1063 (1903).
[10] *T. Duval* et *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **2**, 205 (1948).
[11] *W. Strecker* et *F. O. Diaz*, Z. analyt. Chem. **67**, 322, 330, 334 (1925/26).
[12] *E. Remy*, Arch. Pharmaz. **269**, 678 (1931).
[13] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. 2ème Edition, p. 281. New York: Interscience. 1950.
[14] *F. Alten*, *H. Weiland* et *B. Kurmies*, Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde A. **32**, 171 (1933).
[15] *R. H. Herzner*, Biochem. Z. **237**, 129 (1931).
[16] *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse, p. 76. Berlin: Verlag Chemie. 1944.

Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'École nationale supérieure de Chimie, 11 Rue Pierre Curie, Paris, 5, et Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, 26 Rue d'Ulm, Paris, 5.

Étude biochimique et micro-analytique de quelques Hydrazides tuberculostatiques.

Par

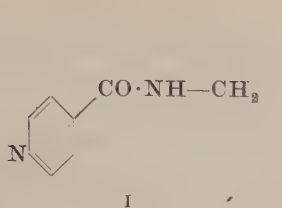
Clément Duval, N. P. Buu-Hoï, Ng. Dat Xuong et **Micheline Jacquinot.**

Avec 2 figures.

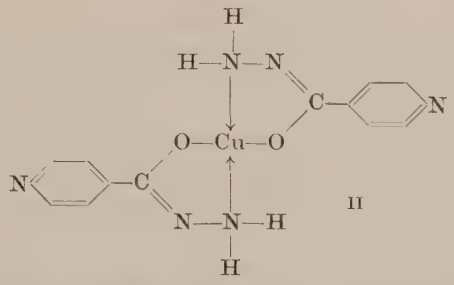
(Reçu le 6 mai 1953.)

Introduction. Au cours de ces dernières années, les propriétés tuberculostatiques des hydrazides ont fait l'objet de nombreuses recherches[1] et ces travaux ont abouti récemment à l'introduction dans la thérapeutique antituberculeuse, de l'isonicotinhydrazide (I) par *Domagk*, *Offe* et *Siefken*[2] ainsi que par *Fox* et ses collaborateurs[3].

Le mécanisme d'action de l'isonicotinhydrazide est encore peu connu: *Buu-Hoï*, *Dat Xuong*, *Binon* et *Nam*[4] ont envisagé l'hypothèse qu'il serait plus ou moins lié à la faculté que possède le groupement hydrazide de fournir avec certains métaux à fonction biochimique, des complexes chélatés, en compétition avec des enzymes indispensables. Cette hypothèse est étayée par le fait que des propriétés tuberculostatiques nettes ont été retrouvées chez presque tous les hydrazides étudiés[5] et qu'elles sont particulièrement accentuées chez ceux de la série salicylique. Des hypothèses analogues, rattachant le pouvoir antibactérien des molécules organiques à leur activité complexante, avaient été proposées par *Albert*[6] pour l'hydroxy-8 quinoléine et par *Sorkin* et *Roth*[7] pour l'acide p-aminosalicylique ou les thiosemicarbazones. En ce qui concerne les hydrazides, *Aggarwal*, *Darbari* et *Rây*[9] avaient montré dès 1929 que le dérivé de l'acide benzoïque donne avec le sulfate de cuivre un complexe peu soluble dans l'eau auquel ils attribuaient la formule $2\,C_7H_8ON_2 \cdot CuSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Plus récemment, *Fallab* et *Erlenmeyer*[8] ont montré par l'analyse spectrophotométrique que le complexe cuivrique correspondant à l'isonicotinhydrazide (I) pourrait être représenté par la formule (II).



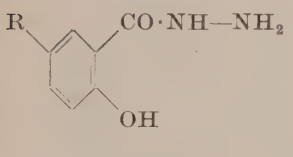
I



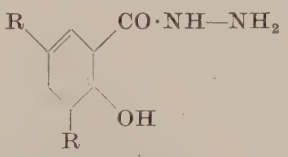
II

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner le comportement vis-à-vis d'une série d'ions métalliques, de plusieurs hydrazides de pouvoir tuberculostatique déterminé au préalable *in vitro*. Dans cette première étude, nous avons examiné les composés suivants:

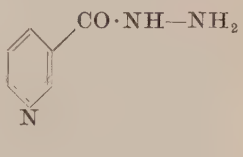
	Noms	Activité *in vitro* (concentrations)
1	Salicylhydrazide (III)	de 10^{-4} à 10^{-5}
2	Chloro-5 salicylhydrazide (IV)	10^{-5}
3	Dichloro-3,5 salicylhydrazide (VI).....	10^{-4}
4	Bromo-5 salicylhydrazide (V).....	10^{-4}
5	Dibromo-3,5 salicylhydrazide (VII)	10^{-4}
6	Diiodo-3,5 salicylhydrazide (VIII)	10^{-4}
7	Nicotinhydrazide (IX)	10^{-5}
8	Isonicotinhydrazide (Rimifon) (I)	10^{-7} à 10^{-8}



III: R = H
IV; R = Cl



V; R = Br
VI; R = Cl



VII: R = Br
VIII; R = I.

Partie expérimentale.

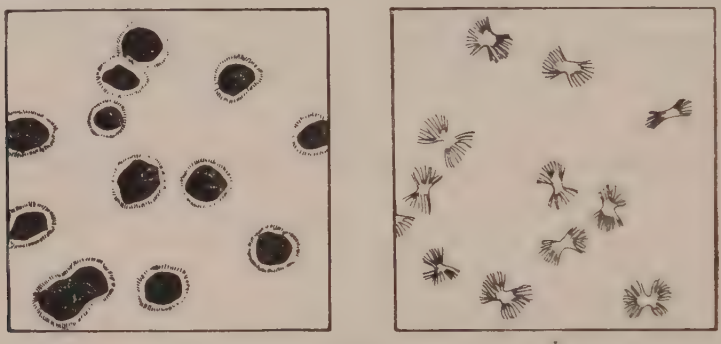
Recherches qualitatives. Les caractères analytiques des huit réactifs précédents ont été étudiés soit sur plaquette à touche soit dans des microtubes à essais. Les réactifs utilisés se trouvaient en solution hydro-alcoolique (dans la proportion en volume de 6 à 2) et le p_H était ajusté aux valeurs désirées par instillation d'acide chlorhydrique.

Ces réactifs sont sélectifs comme on le voit dans le tableau ci-dessous. Dans l'angle gauche de chaque case, on note la valeur du p_H du réactif utilisé et dans l'angle droit celui du mélange, après réaction.

Ajoutons que le permanganate de potassium se trouve décoloré, que le bichromate de potassium est réduit par les huit réactifs, que le chlorure

mercurique fournit un précipité blanc et l'acide platichlorhydrique, un précipité jaune avec les réactifs 7 et 8 mais ces deux dernières réactions appartiennent sans doute en propre à l'azote tertiaire du noyau pyridique.

Dans le cas du cuivre, on n'observe la formation du précipité qu'en tube à essai et chose remarquable, c'est uniquement avec le chloro-5 salicylhydrazide que le cuivre se trouve précipité à froid de la solution sulfurique. Ce précipité apparaît bleu intense tandis que les précipités obtenus à l'ébullition avec les autres hydrazides présentent une teinte bleu-verdâtre mal définie. La fig. 1 *a*, *b* donne l'aspect de quelques cristaux.



a *b*

Fig. 1. Aspect microscopique de quelques cristaux sur microscope Reichert. Grossissement 300. *a*) Hydrazide de l'acide nicotinique et *b*) hydrazide de l'acide isonicotinique avec le cuivre.

Le précipité de cuivre-chloro-5 salicylhydrazide ne montre pas de caractère cristallin; il se présente plutôt sous une forme compacte. Notons d'ailleurs que si on le porte à l'ébullition, il se transforme partiellement en une forme plus granuleuse, plus facile à filtrer et de couleur semblable à celle des autres précipités.

Les nitrate et chlorure cuivriques ne précipitent pas, même à l'ébullition. La réaction paraît donc spécifique du sulfate de cuivre. D'ailleurs, l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique peut provoquer, à froid, la précipitation du cuivre s'il est en solution concentrée de chlorure ou de nitrate.

Du point de vue qualitatif, la formation du précipité ne s'observe que pour des concentrations supérieures ou égales à 18 μg par ml, ce qui correspond pour le pD à une valeur de 4,7.

La thermolyse de 140 mg du précipité a été suivie à l'aide de la thermobalance à plume décrite par l'un de nous[10]. A titre de comparaison, on a également enregistré les courbes des précipités de cuivre-salicylhydrazide, cuivre-dichloro-3,5 salicylhydrazide et cuivre-nicotinhydrazide.

Les 4 courbes (fig. 2, *a*, *b*, *c*, *d*) présentent la même allure générale: palier depuis la température ordinaire jusqu'à 75—80° (en chauffage

linéaire de 300°/heure); c'est le domaine d'existence du composé monohydraté, perte de la molécule d'eau jusqu'à 135—140°, domaine d'existence du composé anhydre jusque vers 200°, ensuite, destruction de la matière organique suivant un processus compliqué, atteinte du palier de l'oxyde de cuivre CuO à des températures variant entre 650° et 750° d'un corps à l'autre.

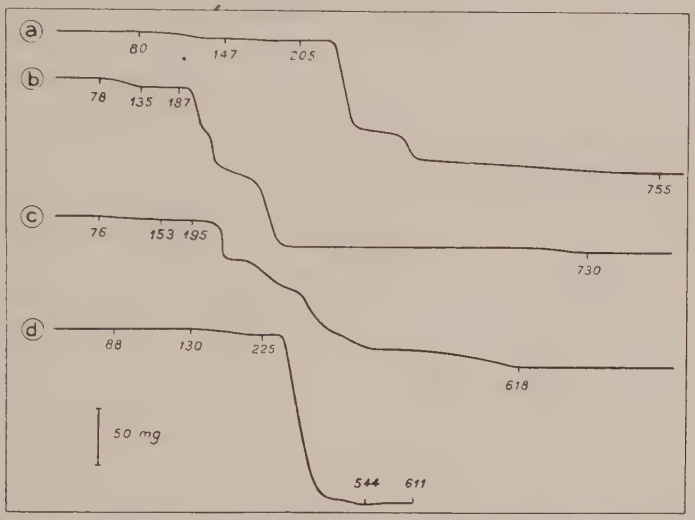


Fig. 2. Courbes de thermolyse de dérivés du cuivre avec: *a*) le chloro-5 salicylhydrazide, *b*) le salicylhydrazide, *c*) le dichloro-3,5 salicylhydrazide, *d*) le nicotinhydrazide.

Alors qu'on s'attendait à trouver pour les trois dérivés de l'aldéhyde salicylique les formules suivantes:

$$(C_7H_7O_2N_2)_2Cu \qquad (C_7H_6O_2N_2Cl)_2Cu \qquad (C_7H_5O_2N_2Cl_2)_2Cu,$$

l'interprétation des courbes de thermolyse *a*, *b*, *c* fait attribuer aux trois corps correspondants, les formules suivantes:

$(C_7H_7O_2N_2)_2Cu \cdot {}^2/_3\,(C_7H_8O_2N_2)$ P. M. 466,8,
$(C_7H_6O_2N_2Cl)_2Cu \cdot {}^2/_3\,(C_7H_7O_2N_2Cl)$ P. M. 558,8,
$(C_7H_5O_2N_2Cl_2)_2Cu \cdot {}^4/_3\,(C_7H_6O_2N_2Cl_2)$ P. M. 1387,5.

Les écarts entre les poids moléculaires observés et calculés s'élèvent respectivement à 0,4, 0,5 et 0,8% en excès.

La courbe *d* conduit suivant le palier de sel anhydre à la formule $Cu(C_6H_6ON_3)_2$ à ${}^1/_{300}$ près.

Il est probable que les formules ainsi établies ne sont pas invariables, mais, plutôt que les précipités du type R_2Cu adsorbent une certaine quantité de réactif car les conditions de la précipitation ne permettent pas toujours des lavages suffisamment efficaces pour entraîner ce réactif.

	$FeCl_3$	$CuSO_4$	$UO_2(CH_3—CO_2)_2$	$(NH_4)_2Ce(NO_2)_6$	VCl_3	$AuCl_3$	$PdCl_2$
1	□ violette	5 ↓ jaune-vert 4	5 □ jaune-abricot 3	1 □ ↓ marron-rouille	5 ↓ □ rouille	5 ↓ □ gris-violet	5 ↓ marron 3—4
2	□ violette	2 ↓ bleu 3	3 □ jaune-abricot	1 □ ↓ marron-rouille ↗	1—2 ↓ □ rouille	1—2 ↓ □ gris-violet	1—2 ↓ marron 1—2
3	□ violette	4 ↓ jaune-vert 4	3—4 □ jaune-abricot	1 □ ↓ marron-rouille ↗	4 ↓ □ rouille	4 ↓ □ gris-violet	4 ↓ marron 3—4
4	□ violette	rien	rien	rien	5 ↓ □ rouille (faible)	5 ↓ □ gris	5 ↓ marron 4
5	□ violette	2 et 3 ↓ jaune-vert 3 et 4	3 □ jaune-vert	rien	1—2 ↓ □ rouille	1—2 ↓ □ gris-clair	1—2 ↓ marron 1—2
6	□ violette	1 ↓ jaune-vert	3 □ jaune-abricot	rien	1 ↓ □ rouille	1 □ gris-pâle	1 ↓ marron 1—2
7	rien	↓ bleu	rien	décoloration et ↗	5 ↓ □ rouille	↓ jaune-marron puis ↓ noir	5 ↓ jaune-brun
8	rien	↓ bleu	rien	décoloration	2 ↓ □ rouille	↓ noir-violet	↓ jaune

Coloration : □ ; dégagement gazeux : ↗ ; précipitation : ↓.

Nous avons cependant recherché si l'on ne pourrait pas doser le cuivre par le chloro-5 salicylhydrazide.

Il ne semble pas indiqué d'opérer sur de grandes quantités de précipité, 150 à 200 mg par exemple; en effet, nous avons constaté que celui-ci étant filtré sur un creuset garni de soie de verre pouvait retenir, outre le réactif, jusqu'à 150% de son poids d'eau malgré des lavages répétés avec l'alcool à 95%. Il faut alors chauffer plus ou moins longtemps, en thermostat, vers 150° pour éliminer cette eau retenue puis laisser la température s'élever jusqu'à 175° pour obtenir le composé anhydre, qui dans les deux précipitations obtenues correspondait à la formule $(C_7H_6O_2N_2Cl)_2Cu \cdot {}^2/_3\,(C_7H_7O_2N_2Cl)$. Voici les résultats obtenus avec des prises d'essai de 10 ml. Simultanément, nous avons fait un dosage comparatif du cuivre contenu dans 10 ml en utilisant un appareil de micro-électrolyse construit par l'un de nous[11].

Cuivre dosé par micro-électrolyse mg	Cuivre précipité par l'hydrazide mg	Poids de précipité anhydre mg	Écarts %
16,45	16,50	150,52	+ 0,61
22,04	21,77	191,63	+ 1,20

En microgravimétrie, par contre, les résultats obtenus correspondent à la formule $(C_7H_6O_2N_2Cl)_2Cu \cdot 1\,H_2O$ depuis la température ordinaire jusqu'à 80°; l'élimination du réactif pouvant être adsorbé s'explique certainement par une plus grande efficacité des lavages d'un précipité de volume relativement faible par rapport aux dimensions du micro-creuset.

Dans le tableau ci-dessous, les essais 1 et 2 ont été réalisés en effectuant la filtration et le séchage dans un creuset de silice, les essais 3 et 4 dans un bécher-filtre N° 3 d'*Emich* et l'essai 5 dans un creuset de verre sur soie de verre de modèle courant au laboratoire[12].

	Cuivre dosé par micro-électrolyse mg/ml	Cuivre précipité par l'hydrazide mg/ml	Poids de précipité monohydraté mg	Écarts %
1	1,062	1,049	7,481	— 1,2
2	1,062	1,073	7,653	+ 1,0
3	1,062	1,059	7,883	+ 4,1
4	1,062	1,037	6,656	— 2,4
5	1,062	1,039	7,410	— 2,1

Le mode opératoire s'établit ainsi. La solution hydro-alcoolique (1:3) saturée du réactif est versée à température inférieure à 80° dans 1 ml de solution froide de sulfate de cuivre à doser contenant environ 1 mg de

métal cuivre. On laisse reposer pendant 5 minutes et filtre sur micro-Büchner à l'aide de petits creusets de silice pesant 1,5 g et qui nous paraissent les plus convenables. On lave avec 1 ml du mélange eau-alcool chaud, puis avec 1 ml d'alcool et avec 1 ml d'éther. Le facteur analytique pour le cuivre est 0,1403. Le nettoyage du matériel se fait ensuite au mieux avec l'acide nitrique.

Nous considérons comme limite pour ce dosage 0,2 mg par ml.

D'ailleurs, nous avons essayé de doser le cuivre en présence de zinc. Il y a entraînement du zinc par le cuivre et les résultats sont aberrants.

Conclusions.

Les résultats obtenus montrent que certains hydrazides étudiés sont des réactifs analytiques intéressants pour des cations déterminés, en particulier, pour Cu^{++}, V^{+++} et Ce^{++++}. Les propriétés complexantes paraissent très sensibles à l'effet de la constitution moléculaire et, pour les quelques substances que nous avons étudiées, semblent être également parallèles qualitativement à l'activité tuberculostatique *in vitro*. De ce point de vue, il serait intéressant d'étendre ces recherches à de nombreuses autres séries d'hydrazides et aussi à des familles voisines de composés azotés. Il est à noter que la solubilité des complexes de chélation, ainsi que leur stabilité, doivent jouer également un rôle dans le pouvoir tuberculostatique. Par exemple, le complexe de l'isonicotinhydrazide avec le sulfate de cuivre possède une activité *in vitro* de 10^{-7} alors que le dérivé paraît se montre inactif.

Du point de vue analytique pur, notre attention s'est portée surtout sur l'hydrazide du chloro-5 salicylaldéhyde dont la précipitation par le sulfate de cuivre s'effectue à la température ordinaire. Par microgravimétrie, il est possible, en solution sulfurique de doser des quantités de cuivre de l'ordre de 1 mg avec une erreur allant de $\pm$ 1 à 1,2%.

Résumé.

Après une étude biologique sur les propriétés tuberculostatiques de quelques hydrazides, les auteurs retiennent l'action du chloro-5 salicylhydrazide sur les oligoéléments cuivre, vanadium, cérium et donnent une nouvelle microgravimétrie du sulfate de cuivre avec cet hydrazide.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit biologischen Überlegungen über die tuberkulostatische Wirkung einiger Hydrazide wurde das Verhalten von 5-Chlorsalicylsäurehydrazid gegenüber den Spurenelementen Kupfer, Vanadium und Cer untersucht. Eine neue mikrogravimetrische Bestimmungsmethode für Kupfersulfat mit Hilfe dieses Hydrazids wird mitgeteilt.

Summary.

After a biological study of the tuberculostatic properties of several hydrazides, the authors investigated the action of chloro-5-salicylhydrazide on the oligo elements copper, vanadium, cerium, and describe a new microgravimetric method for copper sulfate with this hydrazide.

Bibliographie.

[1] *J. Jouin, N. P. Buu-Hoï,* Ann. inst. Pasteur **72**, 580 (1946). — *N. P. Buu-Hoï, H. Le Bihan, F. Binon,* Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 1099 (1951); C. r. acad. sci., Paris **228**, 2037 (1949); Arch. intern. pharmacodyn. et thérap. **91**, 52 (1952).

[2] *H. A. Offe, W. Siefken, G. Domagk,* Naturwiss. **39**, 118 (1952); Z. Naturforsch. **7** B, 464 (1952).

[3] *H. Fox,* Science **116**, 129 (1952).

[4] *N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong, F. Binon, N. H. Nam,* C. r. acad. sci., Paris **235**, 329 (1952).

[5] *N. P. Buu-Hoï, M. Welsch, G. Dechamps, H. Le Bihan, F. Binon, Ch. Mentzer,* C. r. acad. sci., Paris **234**, 1925 (1952).

[6] *A. Albert,* The Acridines. Londres: Arnold. 1951.

[7] *E. Sorkin, W. Roth,* Helv. Chim. Acta **34**, 427 (1951).

[8] *S. Fallab, H. Erlenmeyer,* Exper. **8**, 298 (1952).

[9] *J. S. Aggarwal, N. L. Darbari, J. N. Ray,* J. Chem. Soc. London **1929**, 1945.

[10] *Cl. Duval,* Inorganic Thermogravimetric Analysis, p. 28—29. Amsterdam: Elsevier. 1953.

[11] *Cl. Duval,* Méthodes micro-analytiques et leurs applications, p. 75. Paris: Librairie C. D. U. 1951.

[12] *Cl. Duval,* Mikrochem. **35**, 242 (1950).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Sulfid-Ionen.

Von

H. Koren* und **W. Gierlinger.**

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Mai 1953.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von *Treiber* und Mitarb.[1] wurden die bisher bekannten Mikro-Farbreaktionen auf Sulfidion bzw. Schwefelwasserstoff vom Gesichtspunkt einer quantitativen, objektiven Spektralkolorimetrie eingehend diskutiert und die vermessenen Absorptionskurven wiedergegeben. Den Ausführungen zufolge ist weder die blaue Farbreaktion mit dem „Molybdän-Reagens" noch die Methylenblaureaktion nach *Karo-Fischer* allen Anforderungen gewachsen.

Die erste Methode, die durch *Feigl, Wenger* und *Stackhouse*[2] bekanntgegeben und kürzlich sehr eingehend von *Bethge*[3] studiert wurde, gibt Farbtöne, die ebenso wie die Farbintensität von der Säurekonzentration abhängen. Auch der Ersatz von Salzsäure bzw. Schwefelsäure durch Phosphorsäure nach *Feigl, Bethge*** und *Treiber* bringt keine voll befriedigenden Ergebnisse. Die Beeinflußbarkeit der Färbung, die Unterschiede in Lage und Intensität der Absorptionsmaxima bei den verschiedenen Reagenzien beruhen offenbar auf verschiedenen, nebeneinander bestehenden Oxydformen[1]. (Die Natur der Färbung wurde von *Berzelius, Ephraim, Muthmann, Latimer* und *Hildebrand* studiert [$MoO_2 \cdot 4\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ bzw. $(MoO_2)_2MoO_4$?] und neulich von *Woods*[4] diskutiert: die Reduktionsprodukte, die sich entweder in kolloidaler oder echter Lösung befinden, sind derzeit immer noch weitgehend unbekannt.)

Keine Erwähnung hat in der eingangs genannten ersten Mitteilung[1] die Methode von *Denis* und *Pepkowitz*[5] gefunden, die auf der Bildung

* Derzeit in Fa. Doz. Dr. Slevogt, Wessobrunn b. Weilheim, Obb.

** Lösung A: 100 g Ammoniummolybdat, gelöst in 1000 ml Wasser. Lösung B: 342 ml 85%ige Phosphorsäure, verdünnt auf 1000 ml. Mischungsverhältnis: 1 Teil A : 2,4 Teile B.

von rotem Molybdänthiocyanat (einem Komplex von Thiocyanat und fünfwertigem Molybdän[6]) beruht. Wir haben die Reaktion nach den Angaben von *Pepkowitz** mit folgendem Ergebnis studiert: a) Das Reagens selbst besitzt eine starke gelb-orange Färbung, deren Intensität mit der Zeit beträchtlich zunimmt; b) die rote Färbung nach dem Sulfidzusatz ist zeitlich nicht hinreichend konstant[7] und die Intensität schwankt — wie *Bethge* auch am Molybdänreagens beobachtete — mit der

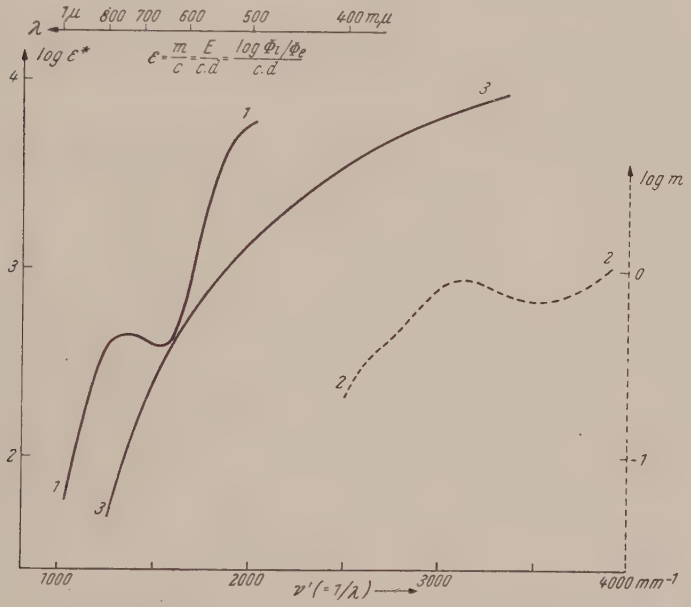


Abb. 1. Kurve *1*: Absorptionsverlauf des Komplexes von Thiocyanat und 5-wertigem Molybdän. Kurve *2*: log *m*-Werte von Rutheniumchlorid in Salzsäure. Kurve *3*: Wismutsulfidsol. (ε* bezieht sich auf Mole Schwefelwasserstoff im Liter!)

Reagensmenge. Den Absorptionsverlauf zeigt Abb. 1, Kurve 1; die Meßwerte sind aber aus den vorstehend genannten Gründen unsicher!

Die Methylenblaureaktion, die sich wie die Methode von *Denis*, in einem gefärbten Reagens abspielt, bietet ebenfalls eine Reihe von Unsicherheiten[8,10]. Diese sind durch die Eigenfarbe (die stark von Güte und Alter des Präparates sowie vom zugesetzten Eisen-III-chlorid abhängt) und auch durch die von Säuremenge und Dimethyl-p-Phenylendiamin (DPD) abhängige Farbnuancierung (grünstichig blau bis schmutzig dunkelblau) verursacht. Die Störung durch die Eigenfarbe kann durch Verwendung von Eisensulfat,

* Lösung A: 1,25 g Ammoniummolybdat in 50 ml Wasser + 5 ml konz. Salzsäure. Lösung B: 2,5 g Kaliumrhodanid in 45 ml Wasser + 5 ml konz. Salzsäure. Mischungsverhältnis: 1 Teil A:1 Teil B.

Schwefelsäure und Kochsalz bzw. durch die Reissnersche Lösung* eingeschränkt werden, während die Einhaltung von Absorptionshöhe und Bandenlage durch Festlegung optimaler Säurekonzentration (~ 5,5-m HCl) und Temperatur (24° C) möglich zu sein scheint[9]. Eine weitere Fehlerquelle muß darin erblickt werden, daß mehrere Nebenprodukte (Methylrot, Sulfidgrün) entstehen (*Bernthsen*, *Willstätter*, *Piccard*), die auch zur Folge haben, daß der Extinktionswert von reinem Methylenblau (*Kalandek*: $\log \varepsilon = 4{,}46$; *Treiber*: 4,49) nicht erreicht wird. (Man findet folgende Werte: *Scroggie* und *Allen*: $\log \varepsilon = 4{,}176$, *Koren*: 4,208, *Fogo* und *Popowsky***: 4,211; Maximum zwischen 660 und 680 mμ.) Wenngleich Methylrot in praktisch konstanter Menge entstehen soll (vgl. *Lorant*[10]), weisen doch gelegentliche Absorptionen im langwelligen Gebiet über 730 mμ, die bei verschiedenen Messungen in wechselnder Prägnanz gefunden wurden, auf milieubeeinflußte Nebenreaktionen hin.

Daß die Methode für die quantitative Spektralkolorimetrie offenbar nicht vollkommen befriedigt, kann schon aus der großen Zahl verschiedener Arbeitsvorschriften aus den verflossenen 70 Jahren geschlossen werden. Darüber wurde bereits in der ersten Mitteilung zusammenfassend berichtet (vgl. auch [8,10]).

Aus diesem Grunde sowie angesichts der Tatsache, daß außer den in beiden Mitteilungen bereits erwähnten Farbreaktionen keine anderen bekannt sind[1], wandten wir uns erneut den *Schwermetallsulfidsolen* zu. Die große Empfindlichkeit und gute Stabilität der *Palladiumsulfidsole*[1] gab Anlaß, weitere Versuche mit Komplexsalzen auszuführen.

Versuche mit Natrium- (bzw. Kalium-) Palladiumsulfit[11] und Palladodiaminchlorid zeitigten keine brauchbaren Ergebnisse. Auch Versuche mit Rutheniumchlorid (vgl. Abb. 1, Kurve 2), einer schon stark gefärbten Substanz, schlugen fehl; die schöne Reaktion mit Natriumthiosulfat konnte wohl reproduziert werden, jedoch nicht die lasurblaue Färbung mit Sulfidionen[12].

Wir zogen daher neuerlich *Wismutsulfidsol* heran, das von *Field* und *Oldach*[13] zur Kolorimetrie vorgeschlagen und von *Treiber* und uns bereits eingehender studiert[1] wurde. Während die Forderung nach strenger Einhaltung der analysentechnischen Einzelheiten als Nachteil bestehen bleibt, wurde der von *Field* geforderte Ausschluß von Luftsauerstoff von *Treiber* nicht vorgeschrieben; es wurde sogar der Vorschlag gemacht, das Reagens in dem halbautomatischen Gasanalysator nach *Treiber* und *Koren*[14] für die Raumluftanalyse versuchsweise anzuwenden. Ein weiterer Nachteil muß aber doch in der geringen Haltbarkeit des Reagens erblickt werden[1]. Daher wurde versucht, durch Variation des p_H-Wertes und der Art des Schutzkolloids sowie durch ähnliche Ver-

* 80 ml 10%ige ausgekochte Salpetersäure + 40 ml 1-n Eisen-III-chloridlösung + 40 ml Wasser[16].

** Diese Autoren benützen ein Reagens folgender Zusammensetzung: Lösung A: 0,5 g DPD in 500 ml 5,5-m HCl. Lösung B: 0,023-m $FeCl_3$ in 1,2-m HCl. Mischungsverhältnis: 5 Teile A:1 Teil B.

änderungen zu einem stabilen Reagens und gleichmäßig beschaffenem Sol reproduzierbarer Extinktion zu gelangen. Schutzkolloide wie Methylcellulose (Tylose SL), Kollidon, Dextrin und Gelatine bewährten sich hierbei nicht, so daß wieder auf Gummi arabicum zurückgegriffen wurde. Ausgedehnte Untersuchungen über den Einfluß des sich letztlich einstellenden p_H-Wertes auf Stabilität und Extinktion ergaben für die offenbar günstigste Zusammensetzung folgende Vorschrift:

Man löst 0,22 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ (p. a. Merck) in 25 ml einer 3,2%igen (g/g) Mannitlösung. Nach dem vollständigen Lösen werden 8 ml reines, bidestill. Glycerin zugefügt, hierauf 36 ml einer 2,5%igen, vorher filtrierten Gummi-arabicum-Lösung (Merck, DAB 6; filtriert durch Selecta-Filter Nr. 1117 oder 520a). Nun füllt man mit einem Essigsäure-Natriumacetatpuffer (11 Volumteile 0,2-m Natriumacetat + 3 Volumteile 0,2-m Essigsäure) auf 100 ml auf. Ein eventueller anfänglicher Niederschlag löst sich wieder auf. Nach zweitägigem Altern wird filtriert; der p_H-Wert liegt dann bei 4,6. Wird Schwefelwasserstoffgas (in entsprechender Verdünnung) eingeleitet, so empfiehlt sich der Zusatz von schaumverhindernden Stoffen. Das so bereitete Reagens ist etwa 3 Wochen haltbar. Den Extinktionsverlauf des Wismutsulfidsols zeigt Kurve 3 in Abb. 1.

Die Eichversuche wurden mit analysenreinem Natriumsulfid vorgenommen. Größere Kristalle wurden mit Wasser gut abgespült, so daß eine dicke Rindenschicht abgelöst wurde. Die Kristalle wurden hierauf sofort in sauerstofffreiem Wasser unter weitgehendem Luftausschluß gelöst, worauf die Schwefelbestimmung maßanalytisch nach der sehr genauen Bromatmethode durchgeführt wurde, die in einem abgeschlossenen Gefäß ohne Schwefelwasserstoff-Verluste durchgeführt wird[15]. Die Stammlösung wurde unter obigen Vorsichtsmaßnahmen entsprechend verdünnt, die Messungen unmittelbar anschließend durchgeführt. Der Sulfidtiter, besonders jener der hochverdünnten Lösungen, ist *sehr* unbeständig[9,10]!

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Diskussion der Molybdänblau- und Methylenblaumethode sowie der überprüften Farbreaktion mit Ammoniummolybdat und Kaliumrhodanid werden weitere Versuche zur Kolorimetrie von Sulfidionen bzw. von Schwefelwasserstoff mitgeteilt. Das in einer früheren Mitteilung empfohlene Wismutreagens wurde nach eingehenden Versuchen geringfügig abgeändert. Es ist nunmehr etwa 3 Wochen haltbar. Die Analysenergebnisse sind befriedigend.

Aus der nun vorliegenden vollständigen Literaturübersicht und der abgeschlossenen Überprüfung aller bekannten Verfahren unter Verwendung des Spektrophotometers von Beckman kann geschlossen werden, daß keine der gegenwärtig bekannten kolorimetrischen Methoden restlos befriedigt, wenngleich die im einzelnen erreichten Nachweisempfindlichkeiten für Zwecke der Mikroanalyse als sehr gut bezeichnet werden dürfen.

Summary.

After a short discussion of the molybdenum blue- and the methylene blue method and also the color reaction with ammonium molybdate and potassium thiocyanate, further studies are reported of the colorimetry of sulfide ions and hydrogen sulfide. After extensive investigation, the bismuth reagent recommended in an earlier paper is modified slightly. It is now stable for about three weeks. The analytical findings are satisfactory.

It may be concluded from the now available complete literature survey and the completed trial of all known procedures with use of the Beckman spectrophotometer, that none of the present colorimetric methods is entirely satisfactory, even though the detection sensitivities obtained in isolated instances can be regarded as very good for microanalytical purposes.

Résumé.

Après une courte discussion sur la méthode au bleu de molybdène et au bleu de méthylène ainsi que de la réaction colorée bien établie au molybdate d'ammonium et au thiocyanate de potassium, on présente d'autres expériences sur la colorimétrie de l'ion sulfhydrique et de l'hydrogène sulfuré. Le réactif au bismuth recommandé dans une précédente communication a été modifié d'une façon insignifiante après des essais précis. Il se conserve au moins pendant trois semaines. Les résultats d'analyse sont satisfaisants.

A partir de la revue bibliographique actuellement complète et du contrôle achevé pour tous les procédés connus à l'aide du spectrophotomètre de Beckman, on peut conclure qu'aucune des méthodes colorimétriques actuellement connues n'est absolument satisfaisante même quand les sensibilités particulières atteintes en vue de la micro-analyse se recommandent comme excellentes.

Literatur.

[1] *E. Treiber, H. Koren* und *W. Gierlinger*, Mikrochem. **40**, 32 (1952).

[2] *F. Feigl* und *G. F. Dacorso*, Chemist-Analyst **32**, 28 (1943); *P. E. Wenger, D. Monnier* und *I. Pamm*, Helv. Chim. Acta **32**, 1865 (1949); *W. E. Stackhouse*, Instruments **12**, 280 (1939).

[3] *P. O. Bethge*, Svensk Kem. Tidskr. **64**, 177 (1952).

[4] *J. T. Woods* und *M. G. Mellon*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 760 (1941).

[5] *L. M. Denis* und *M. L. Nichols*, Gas Analysis. New York: Macmillan Co. 1929; *L. P. Pepkowitz* und *E. L. Shirley*, Analyt. Chemistry **23**, 1709 (1951).

[6] *C. F. Hiskey* und *T. W. Meloche*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1565, 1819 (1940); **63**, 964 (1941).

[7] Vgl. auch *L. C. Hurd* und *H. O. Allen*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 396 (1935); *I. Barshad*, Analyt. Chemistry **21**, 1148 (1949).

[8] Vgl. auch *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse. 4. Aufl. Weinheim, Bergstraße: Verlag Chemie. 1952. *L. H. Almy*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1381 (1925); *W. Mecklenburg* und *F. Rosenkränzer*, Z. anorg. Chem. **86**, 143 (1914); *S. E. Sheppard* und *J. H. Hudson*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **2**, 73 (1930); *J. Tillmans*, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. 2. Aufl. 1932.

[9] Vgl. *J. K. Fogo* und *M. Popowsky*, Analyt. Chemistry **21**, 732 (1949).
[10] *I. St. Lorant*, Z. physiol. Chem. **185**, 245 (1929).
[11] *J. D. Main-Smith* und *G. A. Earwicker*, Chem. Abstr. **46**, 2966c (1952).
[12] *F. P. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie. 11. Aufl. Bd. I, S. 531. Wien: F. Deuticke. 1920.
[13] *E. Field* und *C. S. Oldach*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 665 (1946).
[14] *E. Treiber* und *H. Koren*, Chem. Ing. Techn. **25**, 192 (1953).
[15] *F. P. Treadwell* und *C. Mayr*, Z. anorg. Chem. **92**, 127 (1915); vgl. auch *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 11. Aufl., S. 593. Wien: F. Deuticke. 1943.
[16] Vgl. *C. Urbach*, Biochem. Z. **237**, 189 (1931); *W. Diemair*, *R. Strohecker* und *H. Keller*, Z. analyt. Chem. **116**, 385 (1939).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. VII.

Die Bestimmung von Palladium.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 1. Juni 1953.)

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe[1] wurde über die Bestimmung des Silbers und der Halogene berichtet. Die Methode beruht auf der Umsetzung von Silbersalzen mit einer ammoniakalischen Nickeltetracyanidlösung, wobei das Silber dem Nickelkomplex Cyan entzieht und so eine äquivalente Nickelmenge in Freiheit setzt, die komplexometrisch titriert werden kann. Es war zu erwarten, daß auch andere Metalle über den Umweg einer Nickeltitration erfaßbar würden, soferne sie nur mit Cyan stärkere Verbindungen eingehen als das Nickel. Solch ein Metall ist das Palladium. Inwieferne auch andere Edelmetalle ein ähnliches Verhalten zeigen, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung

$$[Ni\,(CN)_4]^{--} + Pd^{++} = [Pd\,(CN)_4]^{--} + Ni^{++},$$

womit jedoch nicht gesagt sein soll, daß die Umsetzung nicht vielleicht auch über verschiedene Zwischenstufen abläuft. Gegenüber der Reaktion des Silbers, die für zwei Grammatome Silber (215,76 g) ein Grammatom Nickel (58,69 g) ergibt, liegt hier ein wesentlich besseres Umrechnungsverhältnis vor: Die gleiche Nickelmenge entspricht nur einem Grammatom Palladium (106,7 g). Aber auch in anderer Hinsicht unterscheiden sich die beiden Vorgänge. Während nämlich die Reaktion des Silbers mit dem Nickeltetracyanid in ammoniakalischer Lösung praktisch momentan abläuft, ist die Umsetzung mit Palladium — allerdings nur in ammoniakalischer Lösung — eine ausgesprochene Zeitreaktion. In schwach saurer Lösung tritt sofortige Reaktion ein und nach Alkalisieren kann die Titration unmittelbar durchgeführt werden. Dieses Verhalten dürfte wohl auf die Dissoziation des Nickelkomplexes in saurem Milieu zurückzuführen sein.

Lösungen und Reagenzien:

0,0100-m Komplexonlösung: 3,722 g Komplexon III werden in Wofatitwasser zu 1 l gelöst.

Palladium-(2)-chloridlösung: $PdCl_2$ p. a. „Merck" wird in Wasser gelöst und der Gehalt durch Oxinfällung gravimetrisch bestimmt. 1 ml der Lösung enthält 293 μg Pd.

Kaliumnickeltetracyanid fest: Über dessen Herstellung siehe die Mitt. V.[1]

Murexid-Indikator: Murexid und Natriumchlorid werden im Verhältnis 1 : 300 zu einem staubfeinen Pulver innigst verrieben.

Ammoniak p. a. verdünnt.

Arbeitsvorschrift:

Zur schwach sauren Probe wird eine frisch bereitete, möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumnickeltetracyanid in Wasser gegeben. Der Nickelgehalt muß der vorliegenden Palladiummenge mindestens äquivalent sein; ein Überschuß schadet nicht. Durch intensives Rühren werden die Flüssigkeiten rasch vermischt und dann sofort (!) mit verd. Ammoniak alkalisch gemacht. Anschließend verdünnt man die Lösung so stark, daß sie an Palladium zirka 0,001-m ist und titriert nach Zugabe von wenig Murexid mit Komplexon bis zum Umschlag von Gelb nach Violett.

Tabelle 1.

Palladium		
gegeben mg	gefunden mg	Differenz μg
2,930	2,938	8
	2,946	16
	2,946	16
	2,917	— 13
1,465	1,479	14
	1,466	1
	1,466	1
	1,490	25
	1,459	— 6
0,586	0,566	— 20
	0,577	— 9
	0,587	1
	0,597	11
0,293	0,275	— 18
	0,298	5
	0,305	12
	0,298	5

1 ml 0,0100-m Komplexon entspricht 1,067 mg Pd.

Einige Werte aus einer Reihe von Untersuchungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Der Endpunkt ist im allgemeinen auf $\pm$ 0,01 ml 0,01-m Komplexonlösung feststellbar, so daß mit Rücksicht auf unvermeidliche Ablesefehler eine Genauigkeit von etwa $\pm$ 20 μg Palladium zu erwarten ist. Unsere Versuche bestätigten dies bei Verwendung einer Bürette mit 0,02-ml-Teilung.

Für die Überlassung von Palladiumchlorür möchte ich der Firma Merck, Darmstadt, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Durch Umsetzung von Palladiumsalzen mit Kaliumnickeltetracyanid wird eine dem Palladium äquivalente Nickelmenge in Freiheit gesetzt und kann in ammoniakalischer Lösung gegen Murexid titriert werden. Bei Verwendung von 0,01-m Komplexonlösungen ergeben sich maximale Fehler von $\pm 20\,\mu g$ Palladium.

Summary.

By treating palladium salts with potassium nickel tetracyanide, a quantity of nickel equivalent to the palladium is liberated and can be titrated in an ammoniacal solution with murexide. Maximum errors of $\pm 20\,\mu g$ palladium are obtained when 0.01 M solutions of complexone are used.

Résumé.

En traitant des sels de palladium avec le nickelotétracyanure de potassium une quantité de nickel équivalente au palladium est mise en liberté et peut être titrée en solution ammoniacale avec la murexide comme indicateur. Par emploi d'une solution 0,01 m de complexone, on obtient une erreur maximum de $\pm 20\,\mu g$ sur le palladium.

Literatur.

[1] *H. Flaschka*, Mikrochem. **40**, 21 (1952).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Bestimmung des Germaniums mit Hilfe eines radioaktiven Germaniumisotops.

Von

L. K. Bradacs, Inge-Maria Ladenbauer und **F. Hecht.**

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Juni 1953.)

I. Grundsätzliches.

Die zunehmende technische Bedeutung des Germaniums ließ es wünschenswert erscheinen, den Analysengang zur Bestimmung kleiner Germaniummengen in Mineralen und eine der wichtigsten analytischen Fällungsmethoden dieses Elements einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es sollte vor allem eindeutig festgestellt werden, ob früher angewandte Analysen- und Fällungsvorschriften wirklich quantitatives Arbeiten gewährleisten und bei welchen Operationen gegebenenfalls Mängel auftreten. Diese Überprüfung wurde mit Hilfe eines radioaktiven Germaniumisotops, das von der Isotopenstelle Harwell stammte, durchgeführt.

Durch Absorptionsversuche[1] wurde das uns übersandte, radioaktive Germaniumpräparat identifiziert. Das wichtigste radioaktive Germaniumisotop ist Germanium 71, das mit einer Halbwertszeit von 11,4 Tagen unter K-Einfang in Gallium 71 übergeht, während das Germaniumisotop 77 unter Abgabe von β-Strahlung mit einer maximalen Energie von 2 MeV und einer Halbwertszeit von 12 Stunden in Arsen 77 zerfällt, das selbst wiederum β-aktiv ist. Die übrigen radioaktiven Germaniumisotope sind wegen ihrer geringen Halbwertszeiten wohl kaum von Bedeutung. Der Prozeß des K-Einfanges ist oft schwierig zu beobachten, da er häufig ohne Emission einer Kernstrahlung verläuft. Die charakteristische Erscheinung, die den K-Einfang begleitet, sind jedoch Röntgenstrahlen, die durch den Übergang eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau in die freigewordene K-Schale ausgesandt werden. Infolge K-Einfanges würde bei Germanium ein Isotop des Elements Gallium entstehen. Es war daher entweder das Röntgenspektrum des Galliums oder eine β-Strahlung mit einer maximalen Energie von 2 MeV zu erwarten. Die Absorptionsversuche zur Bestimmung

der Photonenenergie zeigten, daß das Germaniumpräparat eine Röntgenstrahlung von 9200 bis 10200 eV aussandte, und bewiesen damit eindeutig das Vorliegen des Isotops Germanium 71.

Bei der Durchführung der Analyse wurde dem gelösten Mineral eine bekannte Menge aktivierten Germaniums mit bekannter Aktivität $(c_0)_{EK}$ zugesetzt. Der Analysengang wurde dann, wie im experimentellen Teil noch ausführlich besprochen wird, durchgeführt. Als quantitative Bestimmungsform des Germaniums wurde das Oxingermanomolybdat gewählt. Die von *Hecht* und *Bartelmus*[2] ausgearbeitete, einfache Fällungsvorschrift liefert gute Resultate und gestattet die Fällung auch in chloridhaltiger Lösung. Diese Verbindung, nämlich das Oxingermanomolybdat, das wegen seines großen Molekulargewichtes einen günstigen Umrechnungsfaktor bietet, enthält nur 2,93% Germanium. Die relativ weiche Strahlung des Germaniums wird daher durch den Niederschlag selbst, je nach Größe der Schichtdicke, mehr oder weniger stark absorbiert, so daß die aus der gemessenen Strahlungsintensität ohne Berücksichtigung der Selbstabsorption berechnete Menge aktivierten Germaniums zweifellos zu klein wäre.

Für die Selbstabsorption[1] ergibt sich unter Berücksichtigung einiger einschränkender Bedingungen folgende Beziehung:

$$c = c_0 \frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d}, \qquad (1)$$

wobei c_0: die Gesamtaktivität ohne Selbstabsorption des Germaniumpräparates (bei *Friedländer-Kennedy* als willkürliche Konstante bezeichnet), c: die gemessene Aktivität des Niederschlages, μ: den Selbstabsorptionskoeffizienten, d: die Schichtdicke in mg Flächeneinheit bedeutet.

Da wir bei unseren Versuchen Porzellanfilterstäbchen benützten, diente uns die Fläche der betreffenden Mikrofilterstäbchen als Flächeneinheit. Sie betrug 0,90 cm². Selbstverständlich wurden stets Filterstäbchen mit gleicher Flächengröße verwendet.

Die obige Formel berücksichtigt nur die normal zur Präparatoberfläche austretenden Strahlen. Ferner wird die Schichtdicke überall als konstant ($= d$) vorausgesetzt. Alle von dem Präparat ausgehenden Strahlen, d. h. auch die aus dem tiefsten Schichtelement kommenden, sollen an die Oberfläche gelangen, eine Bedingung, die bei sehr weicher Strahlung und großer Schichtdicke nicht erfüllt ist.

Diese die obige Formel einschränkenden Bedingungen können jedoch im vorliegenden Fall als hinreichend erfüllt angesehen werden. Um eine rasche Auswertung der etwas unhandlichen Exponentialfunktion zu ermöglichen, wurde auf Grund von Funktionentafeln[3] Tabelle Nr. 1 aufgestellt.

Tabelle 1.

μd	$\frac{1-e^{-\mu d}}{\mu d} = c/c_0$	μd	$\frac{1-e^{-\mu d}}{\mu d} = c/c_0$
0,025	0,9876	0,325	0,8538
0,050	0,9754	0,350	0,8437
0,075	0,9635	0,375	0,8339
0,100	0,9516	0,400	0,8242
0,125	0,9400	0,425	0,8146
0,150	0,9287	0,450	0,8053
0,175	0,9174	0,475	0,7960
0,200	0,9064	0,500	0,7870
0,225	0,8956	0,525	0,7781
0,250	0,8848	0,550	0,7691
0,275	0,8742	0,575	0,7605
0,300	0,8639	0,600	0,7520
0,325	0,8538		

Bei der Berechnung der Tabelle wurde der Wert für μd vorgegeben und daraus mit Hilfe der Funktionstafeln c/c_0 ermittelt.

Trägt man unter Wahl eines geeigneten Maßstabes c/c_0 gegen d graphisch auf, so erhält man eine gegen die Abszissenachse schwach konvex gekrümmte Kurve (Abb. 1).

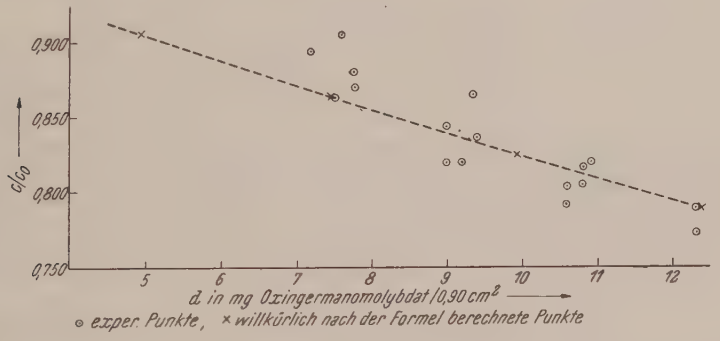


Abb. 1.

Die Berechnung des Selbstabsorptionskoeffizienten* des Oxingermanomolybdatniederschlages gestaltet sich wie folgt.

c_0 = Gesamtaktivität des *reinen Germaniums ohne Selbstabsorption*, die der Aktivität des Natriumgermanats gleichgesetzt werden kann;

c = gemessene Aktivität des Niederschlages;

d = die Schichtdicke (durch Wägung ermittelt).

* Auf die Filterstäbchenfläche 0,90 cm² bezogen.

Alle Messungen, die auf einer Kurve liegen, wurden praktisch, d. h. im Verhältnis zur Halbwertszeit, zum gleichen Zeitpunkt ausgeführt. Aus den gemessenen Aktivitäten erhält man das Verhältnis c/c_0. In der Tabelle wird dann der diesem Wert von c/c_0 entsprechende Wert von μd gesucht, woraus sich durch Division durch die bekannte Schichtdicke d der Selbstabsorptionskoeffizient μ ergibt.

II. Berechnung der Analysenergebnisse.

Die Aktivität des auf einem Porzellanfilterstäbchen gesammelten Oxingermanododekamolybdat-Niederschlages $(c)_A$ wurde gemessen. Aus der gemessenen Aktivität $(c)_A$ wurde nun mit Hilfe der Selbstabsorptionsformel die Gesamtaktivität ohne Selbstabsorption $(c_0)_A$ berechnet oder aus einem Diagramm abgelesen. Ein Vergleich der Aktivität des zugesetzten aktivierten Germaniums $(c_0)_{EK}$ mit der Aktivität $(c_0)_A$ ergibt den Bruchteil aktiven Germaniums, der während des Analysenganges etwa verloren ging, und somit auch den aus der zu analysierenden Substanz gewonnenen Bruchteil von deren Gesamtgehalt an Germanium.

Zur Bestimmung des $(c_0)_{EK}$ wurde der fünfte Teil im Vergleich zu der dem Mineral zugesetzten Natriumgermanatmenge verwendet. 0.1 ml der aktiven Germanatlösung wurden auf einem Objektträger vorsichtig eingedampft, ihre Aktivität gemessen und mit 5 multipliziert. Da die Selbstabsorption des Natriumgermanats zweifellos vernachlässigt werden kann, ergibt die so bestimmte Aktivität den Wert $(c_0)_{EK}$.

Die so gemessenen Werte streuen wegen der nicht streng reproduzierbaren Fläche des Natriumgermanats auf dem Objektträger verhältnismäßig stark, weshalb durch Zusatz von inaktivem zum aktivierten Germanium und gemeinsame Fällung als Oxingermanomolybdat einige Punkte einer Eichkurve bestimmt wurden. Bei der Bestimmung dieser Vergleichswerte wurde der Niederschlag ebenfalls auf ein Filterstäbchen filtriert und die Aktivität des Niederschlages gemessen. Die Werte dieser Vergleichskurve tragen die Bezeichnung $(c)_{EK}$. Aus den $(c)_{EK}$-Werten ergibt sich $(c_0)_{EK}$ durch Extrapolation auf den Wert $d = 0$.

Die weitere Berechnung kann nun auf mehreren Wegen erfolgen, die mathematisch gleichwertig sind.

Aus dem Verhältnis

$$\frac{(c)_A}{(c)_{EK}} \qquad \frac{(c_0)_A \dfrac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d}}{(c_0)_{EK} \dfrac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d}}$$

ergibt sich für den gleichen Wert von μd die Beziehung

$$\frac{(c)_A}{(c)_{EK}} = \frac{(c_0)_A}{(c_0)_{EK}} = \frac{x}{x_0},$$

wobei x die Menge aktivierten Germaniums im Niederschlag und x_0 die der Lösung des Minerals zugesetzte Menge aktivierten Germaniums bedeutet. Man kann nun

a) in $\frac{(c)_A}{(c)_{EK}}$: 1. den Wert $(c)_{EK}$ aus dem bekannten μ, der durch die Wägung bekannten Schichtdicke d und dem experimentell bestimmten $(c_0)_{EK}$ berechnen oder 2. aus dem Diagramm bei gleicher Schichtdicke d ablesen;

b) in $\frac{(c_0)_A}{(c_0)_{EK}}$: 1. den Wert $(c_0)_A$ aus dem Meßwert $(c)_A$, dem bekannten μ und der aus der Auswaage bestimmten Schichtdicke d berechnen oder 2. durch den Meßpunkt $(c)_A$ zur Eichkurve eine Parallele ziehen und $(c_0)_A$ aus dem Diagramm ablesen (Abb. 2).

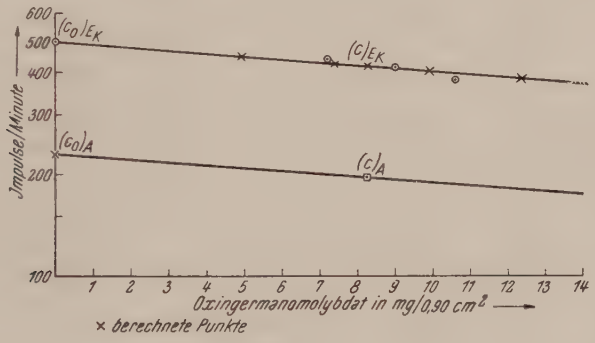


Abb. 2*.

c) Schließlich kann man die Analysenergebnisse noch nach der üblichen Formel der Isotopenverdünnungsanalyse[4] berechnen. Wenn y = der im Mineral tatsächlich vorhandene Germaniumgehalt ist, besteht die Beziehung:

$$\frac{x_0 + y}{x_0} = \frac{(c_{spez})_0}{(c_{spez})}$$

worin $(c_{spez})_0$ die spezifische Aktivität (Aktivität/μg) des zugesetzten aktivierten Germaniums und (c_{spez}) die spezifische Aktivität des analytisch gefundenen Germaniums bedeutet. $(c_{spez})_0$ findet man, indem man den Wert $(c_0)_A$, der 1. berechnet oder 2. aus dem Diagramm abgelesen worden ist, auf die Gesamtmenge inaktiven und aktiven Germaniums bezieht.

* Um eine rasche Auswertung der experimentellen Versuchsergebnisse zu ermöglichen, wurde versucht, in einem Diagramm (Abb. 2) log c gegen d aufzutragen. Die auf diese Weise extrapolierten Werte von c_0 entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den berechneten.

Eine weitere Möglichkeit, $(c_0)_A$ zu berechnen, ergibt sich aus dem Diagramm in Abb. 1. Der Wert c/c_0 wird für eine bestimmte Schichtdicke abgelesen und mit c in Beziehung gesetzt. In diesem Fall bedarf es keiner weiteren Eichkurve.

III. Überprüfung der Fällungsmethode des Germaniums als germanododekamolybdänsaures Oxychinolin.

Die für die Fällung des Oxingermanomolybdats verwendete Germaniumlösung wurde durch Schmelzen von ungefähr 0,2 g aktiviertem Germaniumdioxyd mit 1 g Natriumcarbonat, nachheriges Lösen in destilliertem Wasser und Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Nun wurde auf 250 ml aufgefüllt. Der Titer der Lösung wurde nach der Tanninmethode von *Holness*[5] bestimmt.

Ergebnis: 1. 4,38 mg Ge in 10 ml,
2. 4,42 mg Ge in 10 ml; das ist im *Mittel*: *440 µg aktiviertes Ge/ml.*

Die Bereitung der inaktiven Germaniumlösung erfolgte analog der der aktiven Germaniumlösung. Auch der Titer wurde auf demselben Wege, und zusätzlich noch mit Hilfe der Oxingermanomolybdatfällung bestimmt.

Ergebnis: 1. 247 µg Ge in 0,5 ml Lösung (Oxychinolinfällung);
2. 245 µg Ge in 0,5 ml Lösung (Oxychinolinfällung);
3. 4,915 mg Ge in 10 ml Lösung (Tanninmethode).
Titer der inaktiven Germaniumlösung: 492 µg Ge/ml.

Als Fällungsmethode für die vorliegende Arbeit wurde das von *Hecht* und *Bartelmus*[2] ausgearbeitete Mikroverfahren angewandt, das der Mikrophosphorsäurebestimmung nach *Scharrer* und *Berg*[6] analog ist*. Die Bestimmung wurde wie folgt durchgeführt:

In einem Berliner Porzellantiegel wurden zu je 0,5 ml aktiver Germaniumlösung und 0,1 bis 0,3 ml inaktiver Germaniumlösung 0,5 ml frisch bereitete 3%ige Ammoniummolybdatlösung zugesetzt und sodann die Lösung mit destilliertem Wasser auf 8 ml aufgefüllt. Nach 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Lösung unter Umschwenken mit 3 ml Oxinreagens (s. unten) versetzt, der entstandene Niederschlag mindestens 12 Stunden stehen gelassen, auf ein Porzellanfilterstäbchen aufgesaugt und mit 25 ml Waschflüssigkeit gewaschen. Der Niederschlag wurde nun bei 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und samt Tiegel und Filterstäbchen auf einer Halbmikrowaage gewogen.

* Um eine Bildung von flüchtigem $GeCl_4$ in salzsaurer Lösung zu verhindern, wurde vor dem Erwärmen Ammoniummolybdatlösung zugefügt.

Bereitung des 8-Oxychinolinreagens: 5 g Oxin werden in 5 ml Salzsäure ($D = 1{,}19$) gelöst und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Davon werden 16 ml mit 42 ml Salzsäure ($D = 1{,}19$) und 42 ml wäßriger, 10%iger Ammoniummolybdatlösung vermischt.

Bereitung der Waschflüssigkeit nach *Alimarin* und *Aleksejewa*[7]: 7 ml Salzsäure ($D = 1{,}19$) und 25 ml konz. Essigsäure, die 2% 8-Oxychinolin enthält, werden auf 1 l Gesamtvolumen aufgefüllt.

Als Umrechnungsfaktor wurde 0,02933 benützt, was von *Hecht* und *Bartelmus*[2] als günstigster Faktor angegeben wurde. Unsere Ergebnisse stimmen mit den von diesen Autoren berichteten gut überein.

Tabelle 2.

Verwendete Ge-Menge in mg	Oxingermanomolybdat Auswaage in mg	Daraus berechnete Menge Ge in mg	Differenz in mg
0,220*	7,28	0,214	— 0,006
0,220*	7,70	0,226	+ 0,006
0,220*	7,63	0,223	+ 0,003
0,220*	7,39	0,217	— 0,003
0,220*	7,45	0,219	— 0,001
0,220*	7,76	0,227	+ 0,007
0,220* u. 0,049	8,61	0,253	— 0,016
0,220* u. 0,049	8,76	0,257	— 0,012
0,220* u. 0,049	9,02	0,265	— 0,004
0,220* u. 0,049	9,39	0,275	+ 0,006
0,220* u. 0,049	8,91	0,261	— 0,008
0,220* u. 0,049	9,35	0,274	+ 0,005
0,220* u. 0,049	9,22	0,270	+ 0,001
0,220* u. 0,098	10,80	0,318	± 0,000
0,220* u. 0,098	10,97	0,321	+ 0,003
0,220* u. 0,098	10,80	0,318	± 0,000
0,220* u. 0,098	10,51	0,308	— 0,010
0,220* u. 0,098	10,77	0,317	— 0,001
0,220* u. 0,147	12,34	0,362	— 0,005

Mit * bezeichnetes Germanium ist aktiviertes Germanium.

Die Aktivität wurde folgendermaßen bestimmt: Beim Waschen des Niederschlages muß man darauf achten, daß an den Tiegelwänden keine Spuren von Niederschlag haften bleiben, sondern sich der gesamte Niederschlag auf der Fläche des Filterstäbchens befindet. Wenn trotzdem noch Spuren an den Wänden haften sollten, muß man diese vorsichtig mit einem kleinen Gummiwischer loslösen und hierauf unter Nachspülen von Waschflüssigkeit neuerlich absaugen. Die Aktivität wurde mit einem Fensterzählrohr gemessen, dessen Durchmesser 16 mm beträgt. Der *Geiger-Müller*-Apparat, der mit Untersetzung arbeitete, stammte von

der Firma „Eisenbau" in Attnang-Puchheim (Oberösterreich). Die Filterstäbchen wurden mit der Filterfläche nach oben auf einem Glasobjektträger mit ausgeschliffenem Loch eingesetzt, die Entfernung vom Zählrohr mit Hilfe eines Metallgestells mit verschiedenen Schubleisten reguliert. Der Abstand vom Fenster des Zählrohres wurde innerhalb einer Versuchsreihe konstant gehalten. Die Meßdauer betrug im allgemeinen 10 Minuten. Die statistische Schwankung betrug etwa 2,5%. Der Leerwert wurde selbstverständlich immer abgezogen.

$(c_0)_{EK}$ wurde jeweils durch Messen der Aktivität von 0,1 ml aktiver Natriumgermanatlösung, die auf einem Objektträger vorsichtig eingedampft worden war, bestimmt. 0,1 ml entspricht 44 μg Germanium. Der so erhaltene Wert wurde auf 220 μg Germanium umgerechnet.

Um zu überprüfen, ob die Fällung des Germaniums als germanododekamolybdänsaures Oxychinolin quantitativ verläuft, wurde das vom Niederschlag abgesaugte Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand auf einen Objektträger gebracht und die Aktivität gemessen. Es zeigten sich höchstens 1 bis 2 Impulse/Minute, in den meisten Fällen jedoch überhaupt keine Aktivität. Die Fällungsmethode verläuft also quantitativ, was zu prüfen gewesen war.

IV. Bestimmung des Selbstabsorptionskoeffizienten.

Die Berechnung des Selbstabsorptionskoeffizienten wurde, wie schon an anderer Stelle beschrieben, durchgeführt. Als Grundlage dienten die

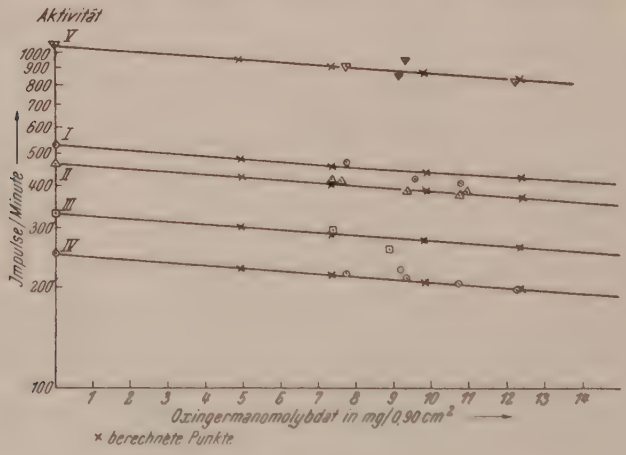


Abb. 3.

Punkte der Meßkurven I bis VII (Abb. 3, 4, 5), die durch Messung der Aktivität der Werte von Tabelle 2 erhalten wurden.

Tabelle 3. Werte für den Selbstabsorptionskoeffizienten, berechnet aus folgenden Meßkurven:

I. Kurve	II. Kurve	III. Kurve	IV. Kurve	V. Kurve*	VI. Kurve**	VII. Kurve***
a) 0,0300	0,0297	0,0297	0,0336	0,0366	0,0311	0,0400
b) 0,0556	0,0286	0,0567	0,0311	0,0449	0,0384	0,0462
c) 0,0498	0,0391		0,0390	0,0432	0,0465	0,0421
d)	0,0371		0,0402			
e)	0,0418					
Mittelwerte:						
0,0451	0,0352	0,0432	0,0360	0,0415	0,0386	0,0427

Mittelwert aus obigen Kurven für Selbstabsorption: $\mu = 0{,}0403$ Flächeneinheit/mg****. Flächeneinheit = 0,90 cm^2.

* Kurve I bis V in Abb. 3. ** Kurve VI in Abb. 4. *** Kurve VII in Abb. 5. **** Fehlerrechnung nicht anwendbar, da Funktion in die Berechnung eingeht.

Einige Punkte für eine Kurve bestimmter Aktivität (c_0) wurden mit obigem μ berechnet. Durch diese berechneten Punkte *und* die experimentell gefundenen Punkte wurde die Gerade gezogen.

V. Analysengang zur Bestimmung kleiner Germaniumgehalte in Mineralen.

Der rein chemische Analysengang, der von uns für ein Zinkblende-Versuchskonzentrat eines alpinen Zink-Bleibergbaues mit hohem Bleiglanzgehalt benützt wurde, war in seinen Grundzügen schon von *Alimarin, Iwanow-Emin, Medwedewa* und *Janowskaja*[8] auf Aschen von Steinkohlen und industriellen Abfällen angewandt worden. Wir änderten ihn jedoch in einiger Hinsicht ab.

Aufschluß des Versuchskonzentrates.

0.5 bis 0,6 g Zinkblendekonzentrat, das durch Flotation aufbereitet worden war, wurde mit 4 g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel 12 bis 17 Minuten über ziemlich großer Flamme geschmolzen. Nach Erkalten wurde die Schmelze in ungefähr 35 bis 45 ml destilliertem Wasser gelöst.

Fällung des Germaniums als Sulfid in schwefelsaurer Lösung.

Die wäßrige Germanatlösung samt dem unlöslichen Rückstand (Gangart) wurde mit Schwefelsäure unter guter Eiskühlung neutralisiert und bis zur sechsfachen Normalität angesäuert. Nun wurde 45 Minuten lang in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Fällung über Nacht unter einer Glasglocke, unter der sich auch eine mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllte Schale befand, stehen gelassen. Hierauf wurde wieder 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und sodann die Fällung

auf ein Blaubandfilter filtriert. Der Niederschlag wurde mit 20 ml 6-n Schwefelsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, gewaschen. In das Filtrat wurde sicherheitshalber nochmals 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet; es entstand jedoch in den meisten Fällen keine weitere Trübung. Es wurde grundsätzlich nochmals filtriert und mit 8 bis 10 ml Waschflüssigkeit gewaschen.

Destillation des Germaniums im Chlorstrom.

Die Destillation wurde in der von *Geilmann* und *Brünger*[9] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Beide Filter, auf denen sich auch die Gangart befand, wurden in den Destillationskolben gebracht, der Niederschlag in 30 ml 4-n Natronlauge gelöst und ein kräftiger Chlorstrom durchgeleitet. Das Chlor wurde aus Kaliumpermanganat p. a. und konz. Salzsäure bei Raumtemperatur hergestellt. Die alkalische Lösung wurde mit 12 ml konz. Salzsäure neutralisiert und mit 7 ml konz. Salzsäure annähernd 4-n gemacht. Es wurden außerdem noch 5 ml 4-n Salzsäure zugesetzt. Dies verhindert zumindest am Beginn der Destillation das lästige Stoßen der Lösung, in der die Filtermasse fein verteilt ist.

Als Vorlageflüssigkeit, die mit einer Eis-Kochsalzmischung stark gekühlt wird, werden 4 ml 4-n Salzsäure verwendet. Man destilliert ungefähr 10 Minuten und wechselt die Vorlage; die neue Vorlage enthält 1 ml 4-n Salzsäure. In den Destillationskolben fügt man in der Zwischenzeit 7 ml konz. Salzsäure hinzu, destilliert wieder ungefähr 10 Minuten, bringt in den Destillationskolben noch 30 ml Wasser und destilliert weitere 3 Minuten. Letzterer Vorgang dient dazu, die Apparatur durchzuspülen und gegebenenfalls restliches Germanium zu gewinnen. Dem Destillat, das insgesamt 80 bis 90 ml beträgt, wird eine Spatelspitze Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt.

Fällung des Germaniums als Sulfid aus salzsaurer Lösung.

Die Fällung wurde in 3- bis 4-n salzsaurer Lösung vorgenommen. Das Destillat wurde auf Acidität geprüft und es erwies sich, daß man 4 ml konz. Salzsäure zusetzen muß, um eine Normalität von 3 bis 4 zu erhalten. Die Fällung wurde analog dem Verfahren in schwefelsaurer Lösung durchgeführt, doch wurde der Niederschlag auf ein Porzellanfilterstäbchen filtriert. Der Gesamtniederschlag wurde nun mit ungefähr 400 ml 6-n Schwefelsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, chloridfrei gewaschen. Die Aktivitätsprüfung des eingedampften Filtrats fiel negativ aus.

Lösen des Sulfidniederschlages.

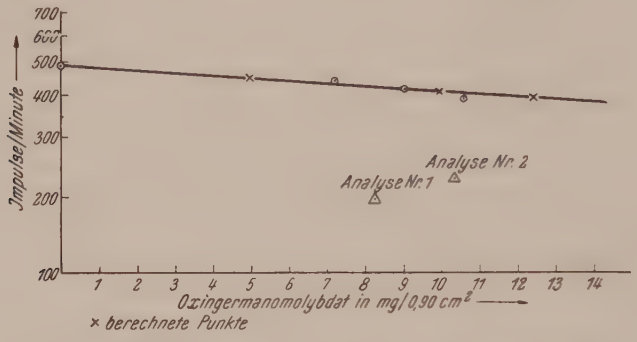
Der Niederschlag wurde in 10 ml konz. kieselsäurefreiem Ammoniak (hergestellt durch Einleiten von Ammoniak-Gas in eisgekühltes dest.

Wasser in einem paraffinierten Kolben) gelöst. Dies geschah mit Hilfe eines Absaugtopfes, in dem sich ein Platintiegel befand, worin die Lösung aufgefangen wurde. Das Übersaugen muß langsam vor sich gehen, damit nichts verspritzt, denn die Lösung schäumt ein wenig. Dann wurde mit ammoniakhaltigem, kaltem Wasser und zum Schluß mit heißem Wasser nachgewaschen. Die Lösung wurde im Platintiegel auf dem Sandbad eingedampft, der Rückstand zweimal mit 1 ml konz. Salpetersäure behandelt und abgeraucht. Der nunmehrige Rückstand, der aus Germaniumdioxyd besteht, soll laut Vorschrift in heißem Wasser gelöst werden, doch fanden wir, daß dies nicht quantitativ verläuft (vgl. unten). Die Lösung muß nun durch ein Porzellanfilterstäbchen in den Porzellantiegel abgesaugt werden, in dem die Fällung wie bei den Einzelbestimmungen als germanododekamolybdänsaures Oxychinolin erfolgt.

VI. Überprüfung des Analysenganges mit Hilfe radioaktiven Germaniums 71.

Um den Analysengang zu überprüfen, setzten wir dem Zinkblendekonzentrat nach dem Aufschluß mit Natriumperoxyd und nachherigem Lösen und Ansäuern 0,5 ml aktive Natriumgermanatlösung, entsprechend 220 μg aktiviertem Germanium, hinzu. Dann wurde wie im Abschnitt V weiter gearbeitet. Nach der Schwefelwasserstoff-Fällung aus schwefelsaurer Lösung wurde das Filtrat eingedampft und der Eindampfrückstand auf Aktivität geprüft. Da keine Aktivität nachgewiesen werden konnte, war die Fällung quantitativ verlaufen. Bei der Destillation im Chlorstrom konnten wir ebenfalls keine Verluste feststellen. Hingegen war nach der Schwefelwasserstoff-Fällung aus salzsaurer Lösung, und zwar beim Lösen des Sulfidniederschlages in Ammoniak bzw. beim Überprüfen des unlöslichen Rückstandes eine geringe Aktivität festzustellen. Die größten Verluste treten aber beim Lösen des Germaniumdioxyds in heißem Wasser auf. Die Löslichkeit des Germaniumdioxyds ist, selbst wenn es nur ein wenig verunreinigt ist, sehr klein. Der Rückstand, der beim Lösen zurückbleibt, wurde überprüft (auf ein Filterstäbchen aufgesaugt) und eine Aktivität von 60 bis 100 Impulsen pro Minute festgestellt. Wir versuchten, bei den Analysen Nr. 1 und 2 den Rückstand mit 4 Tropfen 4-n Salzsäure zu lösen. Bei dieser Arbeitsweise setzten wir schon vor dem Filtrieren 0,5 ml 3%ige Ammoniummolybdatlösung zu, damit sich kein Germaniumtetrachlorid verflüchtige. Es gelang uns jedoch nicht, viel von dem schwerlöslichen Niederschlage in Lösung zu bringen, weshalb wir bei der Analyse Nr. 3 und 4 versuchten, den Rückstand in 4 bis 5 Tropfen kieselsäurefreiem Ammoniak zu lösen. Hierbei wurde eine wesentlich bessere Löslichkeit des Rückstandes erzielt. Bei neuerlicher Überprüfung des noch immer unlöslichen Anteiles des Rückstandes zeigte sich eine viel geringere Aktivität; trotzdem verläuft der Analysengang

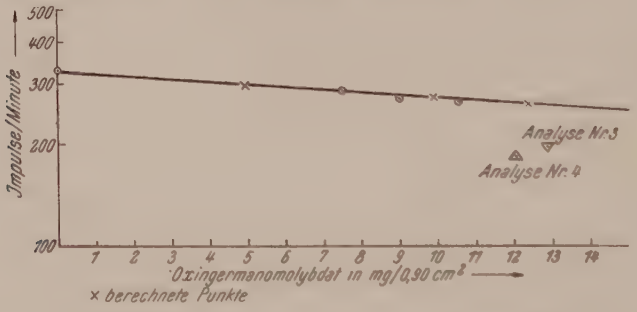
an dieser Stelle noch immer nicht quantitativ. Die bei den einzelnen Methoden erzielten Resultate zeigen am besten die folgenden Analysenergebnisse (Abb. 4):



Analyse Nr. 1	Analyse Nr. 2
Einwaage: 0,52807 g	0,58938 g
Auswaage: 8,27 mg Oxingermanomolybdat	10,38 mg Oxingermanomolybdat
Aktivität: 193 Impulse/Minute	233 Impulse/Minute

Abb. 4.

Bei den Analysen wurden immer mehrere Aktivitätswerte gemessen, davon der Mittelwert gebildet und mit diesem die Auswertung der Analysen vorgenommen. Alle Werte, natürlich auch die der Eichkurven, wurden mit 7,5 mm Entfernung vom Zählrohr gemessen.



Analyse Nr. 3	Analyse Nr. 4
Einwaage: 0,51869 g	0,53100 g
Auswaage: 12,88 mg Oxingermanomolybdat	12,02 mg Oxingermanomolybdat
Aktivität: 194 Impulse/Minute	183 Impulse/Minute

Abb. 5.

Unabhängig von dieser Methode wurde die Analyse von Dr. *E. Schroll* auf spektralanalytischem Wege durchgeführt und ein Germaniumgehalt von 0,05% gefunden.

Tabelle 4. Analysenergebnisse des Zinkblendekonzentrats.

Analysen Nr.	Einwaage in g	Auswaage an Oxingermanomolybdat in mg	Impulse je Minute	Ge* + Ge gefunden in μg	Ge-Gehalt der Mineralprobe†	
					in μg	in %
1	0,52807	8,27	193	$242,5_6$	$302,1_0$	$0,057_2$
2	0,58938	10,38	233	$304,4_5$	$303,3_3$	$0,051_5$
3	0,51869	12,88	194	$377,7_8$	$281,3_7$	$0,054_2$
4	0,53100	12,02	183	$353,5_5$	$284,2_8$	$0,053_5$
					Mittelwert...	0,054

† Berechnung nach Verfahren a, 1 (S. 233). Die anderen erwähnten Berechnungsmethoden geben fast völlig übereinstimmende Werte.

VII. Anwendung des Analysenganges auf eine Kohleasche.

Die Asche, die durch Verglühen einer bestimmten Braunkohle gewonnen worden war, wurde in analoger Weise auf Germanium untersucht. Dabei wurde aber der Rückstand (GeO_2) nach dem Salpetersäureabdampfen in ungefähr 1 ml konz. kieselsäurefreiem Ammoniak gelöst. Es wurden hierbei bessere Resultate erzielt, als sie durch Lösen des Germaniumdioxyds in einigen Tropfen 4-n Salzsäure oder wenigen Tropfen kieselsäurefreiem Ammoniak erhalten wurden.

Einwaage: 0,17354 g Asche.

Auswaage: 10,90 mg Oxingermanomolybdat = 319,70 μg Ge* + Ge.

Aktivität: 129 Impulse/Minute.

Analysenergebnisse (Abb. 6):

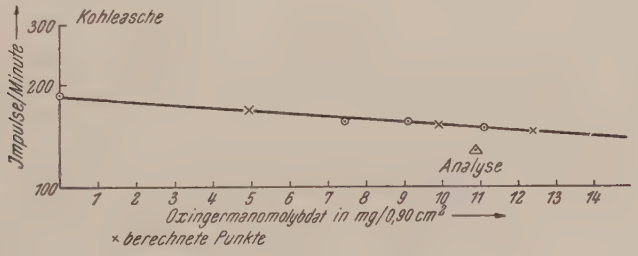


Abb. 6.

Berechnungsmethode:

a) 1. 151,01 μg Ge = 0,0870%
2. 149,28 μg Ge = 0,0860%

b) 1. 151,01 μg Ge = 0,0870%
2. 150,03 μg Ge = 0,0865%

Isotopenverdünnungsmethode:

1. 151,01 μg Ge = 0,0870%
2. 151,30 μg Ge = 0,0872%

Zusammenfassung.

Die Überprüfung eines Analysenganges auf Germanium wurde mit Hilfe von radioaktivem Germanium 71 durchgeführt. Es zeigte sich, daß der Analysengang nicht quantitativ verläuft. Der Probe wurde nach dem Aufschluß eine bekannte Menge radioaktiven Germaniums zugesetzt. Mit dieser Aufschlußlösung wurden die Untersuchungen vorgenommen. Durch laufende Aktivitätsmessungen wurde der Analysengang überprüft. Der effektive Germaniumgehalt eines Zinkblendekonzentrats konnte auf diese Weise ermittelt werden. Der so erhaltene Wert zeigte gute Übereinstimmung mit dem spektralanalytisch gefundenen Wert.

Der Analysengang mit radioaktivem Germanium wurde auch zu einer Germaniumbestimmung in einer Kohleasche angewendet.

Summary.

An analytical procedure for germanium was checked with the aid of germanium 71. It was found that the procedure is not quantitative. The sample was disintegrated and then a known quantity of radioactive germanium was added. The studies were made on this disintegration solution. The course of the procedure was checked by continuous activity measurements. The effective germanium content of a zinc blende concentrate was determined in this way. The analytical procedure with radioactive germanium was also applied to the determination of germanium in a sample of coal ash.

Résumé.

On a exécuté le contrôle de la marche d'une analyse de germanium à l'aide du germanium 71, ce qui montre qu'elle n'est pas quantitative. L'essai a été fait après la mise en solution d'une quantité connue de germanium radioactif. Les recherches ont été effectuées sur cette solution d'attaque. La marche de l'analyse a été contrôlée par des mesures courantes de radioactivité. La teneur effective en germanium d'une blende a pu être effectuée de cette manière. La valeur ainsi obtenue a présenté un bon accord avec la valeur calculée par spectro-analyse. Le procédé avec le germanium radioactif a également été utilisé pour un dosage dans les cendres de charbon.

Literatur.

[1] Vgl. *G. Friedlander* und *J. W. Kennedy*, Introduction to Radiochemistry. New York: J. Wiley & Sons, Inc. 1949.

[2] *F. Hecht* und *G. Bartelmus*, Mikrochem. **36/37**, 466 (1950).

[3] *Keiichi Hayashi*, Fünfstellige Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen sowie der Funktionen e^x und e^{-x} mit den natürlichen Zahlen als Argument. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1944.

[4] *G. Hevesy*, Radioactive Indicators. New York: Interscience Publ., Inc. 1948.

[5] *H. Holness*, Analyt. Chim. Acta **2**, 254 (1948).

[6] *K. Scharrer*, Biochem. Z. **261**, 444 (1933); *R. Berg*, Z. angew. Chem. **41**, 611 (1928).

[7] *I. P. Alimarin* und *O. A. Aleksejewa*, J. Applied Chem. (U.S.S.R.) **12**, 1900 (1939).

[8] *I. P. Alimarin*, *B. N. Iwanow-Emin*, *O. A. Medwedewa* und *Tsch. Ja. Janowskaja*, Zawodskaja laboratorija (U.S.S.R.) **9**, 270 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3266.

[9] *W. Geilmann* und *K. Brünger*, Biochem. Z. **275**, 375 (1935); Z. anorg. Chem. **196**, 312 (1931).

Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Gand, Belgique.

L'isonitrosodimédon, réactif du cobalt.

Par

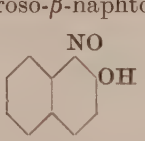
J. Gillis, J. Hoste et J. Pijck.

Avec 6 figures.

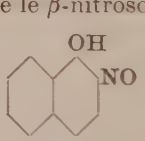
(Reçu le 26 Mai 1953.)

Introduction.

Depuis les recherches de *M. Ilinski* et *J. von Knorre*[1] qui remontent à 1885, l'α-nitroso-β-naphtol (I) et son isomère le β-nitroso-α-naphtol (II)



(I)



(II)

ont fait l'objet de nombreuses recherches en ce qui concerne leurs propriétés analytiques comme réactifs du cobalt.

Le groupement phénolique, accompagné d'un groupement nitroso en place ortho, possède la propriété de former un complexe interne avec le cobalt trivalent.

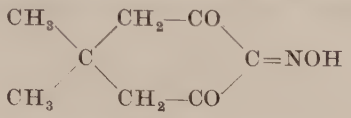
Les complexes du cobalt et des nitroso-phénols sont à considérer comme des «singular compounds» dans le sens de *H. Irving*[2].

Malgré la stabilité de ces complexes, on n'est pas parvenu à obtenir, par un masquage adéquat, une réaction qualitative qui soit pratiquement spécifique du cobalt à l'aide des réactifs mentionnés ci-dessus.

La Commission des Réactions Analytiques[3] les a néanmoins adoptées, à défaut d'un réactif organique à la fois sensible et vraiment spécifique.

Quoique la précipitation du cobalt par les nitrosophénols à partir d'une solution aqueuse soit quantitative, ces réactifs ne conviennent pas au dosage gravimétrique direct du cobalt. Le précipité est en effet formé d'un mélange des complexes du cobalt bi- et trivalent. La co-précipitation du réactif, qui est soluble dans l'eau, est d'autre part inévitable.

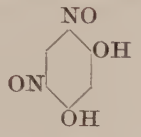
L'isonitrosodimédon (III), proposé par *S. S. Guha-Sircar* et *S. C. Bhattacharyya*[4] remédie à cet état de choses. Ces auteurs ont en effet prouvé



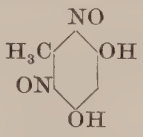
(III)

que la valence du cobalt dans le complexe est déterminée par le nombre de fonctions cétoniques présentes dans la molécule.

Le dinitrosorésorcinol (IV) et le dinitroso-orcinol (V) par exemple, dont les isomères contiennent deux fonctions cétoniques, précipitent le



(IV)



(V)

cobalt sous la forme d'un complexe où le métal est exclusivement bivalent, tandis que les 1-nitroso-2-naphtylamine et 2-nitroso-1-naphtylamine donnent naissance à des complexes où le cobalt est trivalent.

Ces considérations ne valent cependant que pour les composés aromatiques. En effet, l'isonitrosodimédon contient deux fonctions cétoniques et donne pourtant lieu à la formation d'un complexe où le cobalt est exclusivement trivalent.

L'isonitrosodimédon a fait l'objet d'une étude de la part de *Guha-Sircar* et *Bhattacharyya* qui ont étudié la gravimétrie du cobalt par ce réactif.

D'autre part, *S. S. Shome*[5] a étudié l'aspect spectrophotométrique de la réaction.

Il nous a semblé que les propriétés favorables de l'isonitrosodimédon méritaient une étude plus approfondie comme réactif qualitatif et quantitatif du cobalt.

Nous nous sommes attachés en premier lieu à mettre au point un mode opératoire spécifique pour l'identification du cobalt, ce qui nous a conduit à étudier plus complètement la spécificité de ce réactif.

En second lieu nous avons étudié la microgravimétrie du cobalt. Il nous semblait en effet que l'isonitrosodimédon devait être particulièrement indiqué dans ce domaine, la réaction étant spécifique et quantitative et possédant un facteur analytique favorable.

Le réactif.

L'isonitrosodimédon ne se trouve pas dans le commerce, mais peut être facilement préparé par la méthode de *P. Haas*[6] à partir du dimédon avec un rendement de 60% de réactif pur:

On dissout 5 g de dimédon dans 15 ml d'eau contenant 2,5 g de potasse. On ajoute 3,75 g de nitrite de potassium et on refroidit le mélange en dessous de 5°. On ajoute lentement et en agitant de l'acide chlorhydrique 6 N.

La solution se colore d'abord en bleu avec formation d'un précipité cristallin jaune. Vers la fin de la réaction on remplace l'acide 6 N par de l'acide 1 N afin d'éviter la décomposition du réactif, et on continue l'addition d'acide jusqu'à obtention d'une réaction positive par l'amidon et l'iodure de potassium.

On filtre et recristallise dans 10 parties d'eau à une température ne dépassant pas 50°.

Le réactif obtenu de cette manière est un composé jaune clair, fondant de 84 à 88° avec décomposition, et soluble dans l'eau.

Le réactif est stable à l'état solide, à condition d'être conservé dans un récipient en verre brun et sec. Les solutions aqueuses ne peuvent être chauffées au-dessus de 50°, mais elles sont stables durant 24 heures à la température ordinaire et, pendant plusieurs jours, conservées dans une glacière. La stabilité des solutions alcooliques n'est pas supérieure à celle des solutions aqueuses.

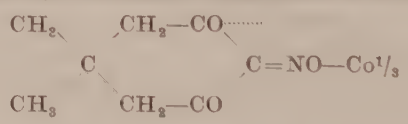
L'isonitrosodimédon comme réactif qualitatif du cobalt.

Après quelques essais préliminaires où diverses techniques furent employées (notamment le micro-tube à essai, la plaque à godets et le papier à filtrer), la technique micro-cristalloscopique fut adoptée comme donnant la plus grande sensibilité.

De nombreuses expériences où divers facteurs, pouvant influencer la réaction, furent variés, conduisirent aux résultats que nous pouvons résumer comme suit:

Mécanisme de la réaction.

Il se forme un précipité cristallin rouge ayant la composition suivante:



Technique de la recherche sous le microscope.

On dépose sur un porte-objet une goutte de la solution à analyser et une goutte de réactif. En présence de cobalt il se forme un précipité cristallin rouge, biréfringent, groupé en rosettes (Fig. 1), qui est très différent du réactif qui cristallise sous forme de prismes jaunes clair (Fig. 2).

Sensibilité et sélectivité.

$pD = 5{,}0$.

Les ions suivants, en proportions de 100 pour 1 de cobalt, ne gênent pas la réaction: Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ru^{3+}, Se (IV), Te (IV), Mo (VI), W (VI),

V (V), Al^{3+}, Cr^{3+}, Ce^{3+}, Th^{4+}, Tl^{1+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Li^{1+}, Na^{1+}, K^{1+}, Rb^{1+}, Cs^{1+}, NH_4^{1+}, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, acétate, tartrate, oxalate, sulfocyanure, borate.

Fig. 1.

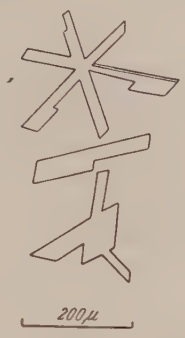


Fig. 2.

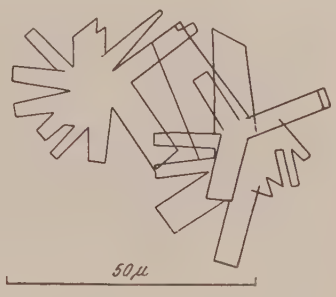


Fig. 3.

En présence de Hg^{2+} et Ag^+ il est nécessaire d'employer un grand excès de réactif. Dans ces conditions ces ions ne gênent pas.

Le Fe^{2+} et Fe^{3+} donnent lieu à une forte coloration bleue qui gêne.

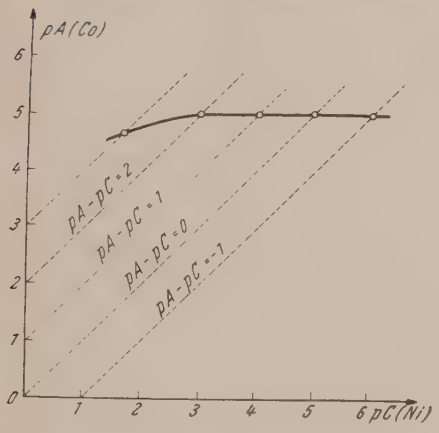


Fig. 4.

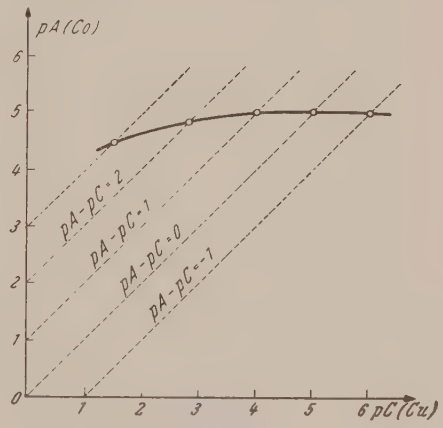


Fig. 5.

UO_2^{2+} donne lieu à un précipité cristallin jaune (Fig. 3), qui gêne. Cette réaction est peu sensible ($pD = 3$). Ces ions peuvent être masqués par addition de trois gouttes de fluorure de sodium (réactif b).

Diagramme de sensibilité.

L'influence de concentrations croissantes de nickel et de cuivre sur la sensibilité de la réaction fut examinée. Les résultats sont représentés dans les Fig. 4 et 5, d'après le procédé graphique de *J. Gillis*[7].

Réactifs.

a) Solution d'isonitrosodimédon à 1% dans l'eau.
b) Solution de fluorure de sodium à 1% dans l'eau.

Microgravimétrie du cobalt par l'isonitrosodimédon.

Solubilité du complexe dans l'eau.

La solubilité du complexe dans l'eau fut examinée afin de déterminer si celle-ci est suffisamment faible pour permettre le dosage microgravimétrique du cobalt. A cet effet un excès du complexe pur fut agité durant 6 heures à 20° C dans un thermostat. Dans ces conditions la solubilité n'est que de 4,5 mg par 100 ml, et peut donc être considérée comme favorable.

Thermogravimétrie.

Afin de déterminer la stabilité du réactif et de permettre un séchage du précipité aussi rapide que possible, nous avons chauffé le précipité

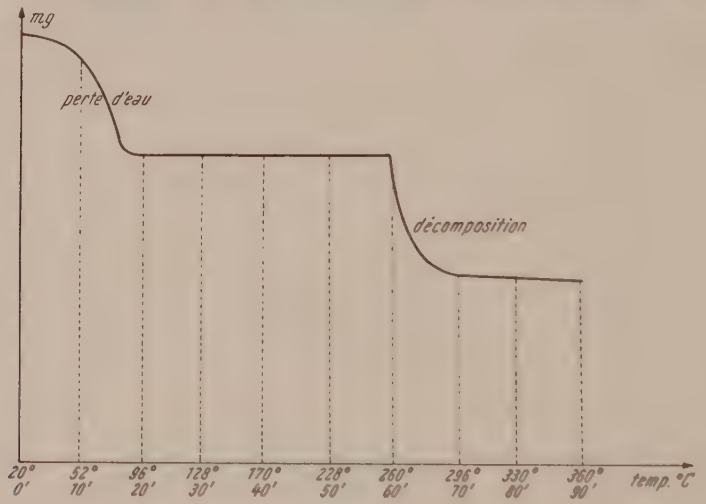


Fig. 6.

humide dans le four d'une thermobalance de *Chevenard* en profitant de l'expérience de *Cl. Duval* (cf. Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publishing Co. 1952).

100 mg de complexe humide furent chauffés endéans environ une heure et demie de 20° à 360° C. Le résultat est représenté dans la fig. 6. Au dessous des températures, figurent, en abscisse, les durées de chauffe en minutes.

Dans ces conditions on peut voir que le complexe est stable jusqu'à 260° C. Afin de garder une marge de sécurité convenable, nous avons séché les précipités obtenus au cours de nos microdosages à une température de 170° C.

Étude systématique de divers facteurs.

Nous avons recherché l'influence de divers facteurs en nous servant d'une solution de nitrate de cobalt contenant 1,080 mg de cobalt par ml (teneur déterminée par électrolyse).

Les prises de cobalt furent toujours déterminées par pesée de la solution afin d'éviter une erreur volumétrique.

La technique opératoire était celle de *Schwarz-Bergkampf*.

Influence d'un excès de réactif.

Nous avons déterminé l'excès de réactif permettant d'obtenir une précipitation quantitative du cobalt, sans causer une erreur positive due à l'adsorption ou à la coprécipitation du réactif. Nous avons constaté que ces limites étaient comprises entre 120% et 200% d'excès de réactif.

Quelques résultats ont été résumés au Tableau I.

Tableau I.

no. de l'expérience	excès de réactif en %	résultat (erreur en %)
1	20	— 24
2	40	— 20
3	60	— 8
4	60	— 3,5
5	80	— 1,5
7	80	— 4
74	100	— 1,4
75	100	— 1,3
76	100	— 1,8
17	120	+ 0,2
18	120	0
26	120	+ 0,25
116	150	+ 0,5
117	150	+ 0,2
36	200	+ 0,1
61	200	+ 0,75
62	300	+ 0,5
64	300	+ 2,2

Temps de digestion.

Le temps nécessaire au dosage quantitatif est assez long. Ceci semble dû au fait que le complexe contient le cobalt trivalent, et que cette oxydation doit s'opérer par l'oxygène de l'air.

Les résultats sont résumés au Tableau II.

Tableau II.

no. de l'expérience	excès de réactif en %	digestion	résultat (erreur en %)
13	80	1 h. 20°	— 2,5
19	80	1 h. glace	— 5
20	100	1 h. glace	— 2,5
21	120	1 h. glace	— 2
102	120	2,5 h. glace	+ 0,7
103	120	id.	+ 0,1
104	120	id.	+ 0,2
105	120	id.	+ 0,3
106	120	id.	— 0,2
107	120	id.	+ 0,4
108	120	id.	+ 0,25

Toutes les digestions eurent lieu dans l'eau glacée. Un temps de digestion minimum de 2,5 heures est nécessaire; on peut le prolonger sans inconvénient jusqu'à 5 heures.

Influence de la quantité de cobalt.

Nous avons effectué des dosages de cobalt avec des quantités variant de 0,5 à 3 mg.

Les résultats de quelques déterminations sont résumés au Tableau III.

Tableau III.

no. de l'expérience	quantité de cobalt mg	résultat (erreur en %)
55	0,540	0
40	1,080	+ 0,1
41	1,080	+ 0,1
42	1,080	+ 0,4
43	1,080	— 0,2
124	2,160	+ 0,4
125	2,160	+ 0,6
126	2,160	+ 0,4
127	2,160	+ 0,4
53	3,240	+ 1,0

Temps de dessication du précipité.

Toutes nos dessications ont eu lieu à 170° durant 15 minutes.

Influence du p_H.

Nous avons effectué une série de dosages en présence de solutions-tampon, dont le p_H variait de 3,1 à 9. Les résultats sont résumés au Tableau IV.

La réaction est donc quantitative de p_H 5,3 à 6,9.

Tableau IV.

no. de l'expérience	p_H du tampon	résultat (erreur en %)
234	8,3	— 5
233	8,0	— 3,5
232	8,0	— 2,9
231	6,9	— 0,2
230	6,9	— 0,5
226	6,6	— 0,5
225	6,3	+ 0,4
219	5,7	+ 0,4
218	5,3	+ 0,2
213	4,95	— 1,3
212	4,58	— 1,2
211	4,58	— 0,9
209	3,95	— 1,4
208	3,49	— 1,3
206	3,09	— 11,0

Influence des ions étrangers.

Le dosage du cobalt fut exécuté en présence d'une concentration dix fois plus forte de Na^+, Ca^{2+}, K^+, NH_4^+, Li^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} et Ni^{2+}, qui ne gênent pas. La proportion de cuivre ne peut pas dépasser 10:1.

Le Fe^{2+} et Fe^{3+}, ainsi que l'Ag^+ gênent, et doivent être séparés préalablement.

Mode opératoire utilisé.

On introduit dans un filter-becher d'après *Schwarz-Bergkampf* 0,5 à 3 mg de cobalt dissous dans 3 ml d'eau. Le p_H de la solution doit être compris entre 5,3 et 6,9. On chauffe jusqu'à 40–50° C et on ajoute goutte à goutte un excès de réactif de 120–200% (solution aqueuse à 1%). On maintient la température pendant dix minutes à 40–50° et on laisse ensuite digérer durant au moins 2,5 heures dans de l'eau glacée. On filtre, on lave trois fois à l'aide de 1 ml d'eau glacée, ou, en présence d'ions étrangers, par 5 fois 1 ml d'eau glacée, et on sèche à l'étuve pendant 15 minutes à 150–160° C. On pèse ensuite à la microbalance en prenant les précautions d'usage.

Résumé.

L'isonitrosodimédon fut étudié d'une part comme réactif qualitatif et d'autre part pour la précipitation et le dosage microgravimétrique du cobalt.

En faisant usage de la technique microcristalloscopique il est possible d'identifier le cobalt, la réaction étant sensible ($pD = 5$) et sélective dans un sens pratique, les ions les plus courants ne gênant pas la réaction.

Au cours des essais microgravimétriques plusieurs facteurs pouvant influencer le dosage furent examinés, à savoir l'influence d'un excès de réactif, le temps de digestion, la durée et la température de la dessication à l'étuve, l'influence du p_H.

La solubilité du complexe fut déterminée à 20° C, ainsi que la thermogravimétrie du précipité.

Les ions les plus courants ne gênent pas le microdosage du cobalt, même si leur concentration dépasse dix fois celle du cobalt. L'argent et le fer bi- et trivalent gênent.

Zusammenfassung.

Isonitrosodimedon (III) wurde einerseits als qualitatives Reagens für Kobalt, anderseits hinsichtlich seiner Eignung für die mikrogravimetrische Bestimmung dieses Metalls geprüft. Durch mikroskopische Untersuchung der kristallinen Fällung läßt sich Kobalt identifizieren. Die Reaktion ist empfindlich ($pD = 5$) und praktisch selektiv. Gewöhnlich vorkommende Ionen stören sie nicht.

Der Einfluß mehrerer Faktoren auf die mikrogravimetrische Bestimmung des Kobalts mit III wurde experimentell untersucht, so z. B. die Verwendung eines Reagensüberschusses, die Reaktionszeit, Dauer und Temperatur der Trocknung des Niederschlages sowie der Einfluß des p_H.

Die Löslichkeit des Komplexes bei 20° C wurde bestimmt und der Niederschlag thermogravimetrisch untersucht. Die meist vorkommenden Ionen stören die Bestimmung nicht, auch wenn deren Konzentration die des Kobalts mehr als zehnfach übertrifft. Silber, zwei- und dreiwertiges Eisen stören jedoch.

Summary.

Isonitrosodimedon was studied on one hand as qualitative reagent and on the other for the precipitation and microgravimetric determination of cobalt.

By employing the microcrystalloscopic technique, it is possible to identify cobalt, the reaction being sensitive ($pD = 5$) and selective in a practical sense, since the most common ions do not interfere.

Several factors which may affect the determination were examined during the microgravimetric trials, namely the influence of an excess of the reagent, the time of digestion, the length and temperature of the drying in the oven, the p_H.

The solubility of the complex was determined at 20° C, and also the thermogravimetry of the precipitate.

The most usual ions do not impair the microdetermination of cobalt, even when their concentration is more than ten times that of the cobalt. Silver and bi- and tervalent iron interfere.

Bibliographie.

[1] *M. Ilinski* et *J. von Knorre*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 699 (1885).
[2] *H. M. Irving*, Analyst **77**, 823 (1952).
[3] *P. E. Wenger*, *R. Duckert*, *C. J. Van Nieuwenburg* et *J. Gillis*, Second Report on Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. New York: Elsevier Publ. Co. 1948.
[4] *S. S. Guha-Sircar* et *S. C. Bhattacharyya*, J. Ind. Chem. Soc. **18**, 155 (1941).
[5] *S. S. Shome*, Analyt. Chim. Acta **3**, 679 (1949).
[6] *P. Haas*, J. Chem. Soc. London **91**, 1433 (1907).
[7] *J. Gillis*, Logarithmische diagrammen in de analytische Chemie. Mededel. Koninkl. Vlaamse Acad. Wetenschap. Belg. 1950 no. II; Chim. Acta **8**, 97 (1953).

From the Microanalytical Laboratory, Stamford Research Laboratories, American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut, U. S. A.

The Garner Heavy Duty Quartz Fiber Microbalance.

By

J. A. Kuck, Patricia L. Altieri and Alma K. Towne.

With 6 Figures.

(Received, January 15, 1953.)

Probably the primary obstacle to the extension of the *Pregl* procedures into the so-called "ultra-micro" (decimilligram or lower) range has been the lack of a high-load microbalance with a sensitivity better than that attainable with the presently available knife-edge type. The *Pregl* procedures in which sample size has been reduced are limited to those in which aliquots can be taken of dilutions of larger samples weighed on the microchemical balance.

Table I. Proportionality of Garner Balance.

Weights (mg)	Reading	Reading Difference
Zero point	0 3240*	
0.105	1 5790	1 2550
0.105 + 0.5034	8 3730	8 0490
0.105 + 1.0024	15 0580	14 7340
1.0024	13 6880	13 3640
0.5034	7 0440	6 7210
1.0024 + 0.5034	20 4540	20 1300**

* The first digit is read from the counter, the next three from the wheel, and the last (not used) from the vernier.

** 201,300 scale units for 1.5058 mg gives a factor of $7.48 \cdot 10^{-5}$ mg per scale unit.

Unlike other quartz fiber balances[1–4], the Garner balance is said to have a capacity of from 0.6 to 5 grams and should be able to accommodate relatively heavy apparatus. The lower limit of accuracy within this range

is claimed to be 10^{-9} g. Since it is free from some of the weaknesses inherent in the knife-edge balance[5] which limit the accuracy of this type to 10^{-6} g, this quartz fiber balance is comparable in usefulness to existing knife-edge balances and should lend itself to micro work with relatively heavy apparatus.

The Garner Balance.

The theory of the Garner balance has been treated mathematically by *Cunningham*[6] along with his consideration of the ultra-*Salvioni* and

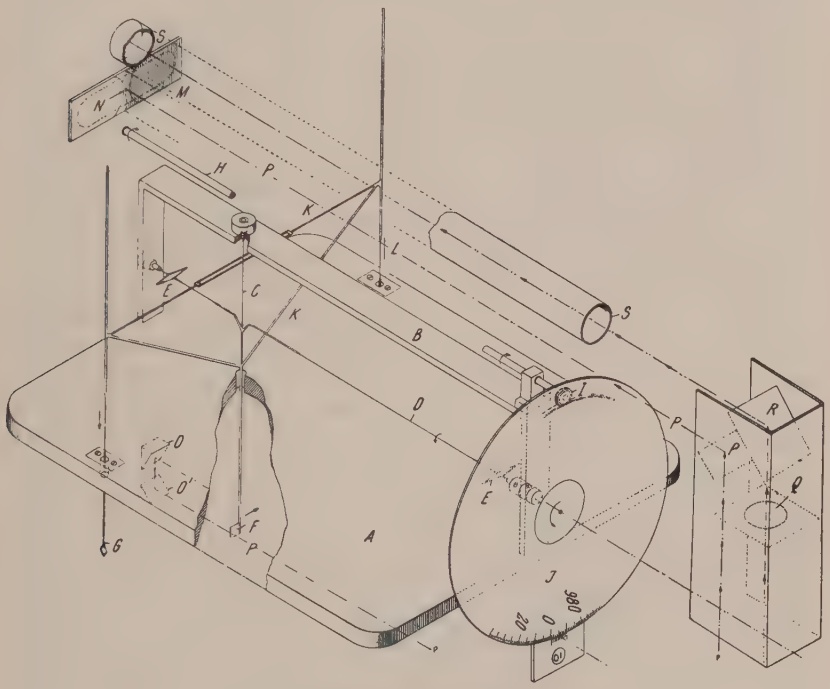


Fig. 1. Construction of the Garner Balance.

Kirk twist fiber balances. Without attempting to verify the validity of the equation given for the Garner balance, it appears that the balance is designed to operate within a capacity range from 0.6 to 5.0 g. Accordingly, a Garner balance of standard design, but provided with suitable chambers for weighing light absorption tubes and other bulky containers was built by the manufacturer at our request for this laboratory.

The construction of the Garner balance is represented diagramatically in Fig. 1. The upper left-hand corner of the drawing shows the rear of the viewing screen as well as the end of the optical reading tube.

The balance is mounted on a rectangular chassis *A* which is removable as a complete unit from the balance box. The quartz parts of the balance are held in place by the frame *B* which bridges the length of the chassis. The suspension fiber *C* bears the total weight of the beam, pans and load, and the twist fiber *D* is used only for applying the torsion force. The fiber is attached at both ends through quartz tension springs *E*. The balance pointer is provided with a flag of platinum foil *F* which intercepts the path of light in the optical system used for determining balance equilibrium. Quartz hooks *G* are provided at the lower end of the suspension fibers.

The control dial visible in Fig. 3 for operating wheel *J* is at the end of shaft *H*. Turning the shaft counterclockwise as the operator faces it actuates gear *I* which rotates the graduated wheel *J* in the opposite direction thus twisting the fiber clockwise with reference to the operator. This action is transmitted to the beam *K* in the form of an upward thrust of the left-hand suspension *L* which works against the downward pull of the object on the left-hand pan. Thus as weight on the left pan is increased, the front dial must be turned more in a counterclockwise direction to compensate for it.

The tilt of the beam is indicated by the location of the edge of a shadow *M* on the viewing screen *N*. A beam of light, from a 6-volt lamp and a bull's-eye lens of 13.5 inches focal length, is generated in a projection box outside and at the rear of the balance. The light beam enters the balance case through a small rear window and is reflected by two plane mirrors, *O* and *O'*, past the flag *F*. The image of the flag is focused by two microscope eyepieces (not shown) beneath the chassis and is reflected by another pair of mirrors (one not shown) along the path (*P*-*P*-*P*-*P*-*P*) to the screen *N*. When the beam is horizontal, the edge of the shadow coincides with the midpoint of the screen, provided that the balance case has been appropriately leveled beforehand. When an overweight on the righthand pan causes it to dip, the flag *F* is withdrawn from the path of the light beam, and the shadow on the viewing screen retreats completely from the field, moving toward the operator's left. In such an instance the beam can be restored to a horizontal position and the shadow brought back into view again from the left of the screen by turning the front dial clockwise. This action turns the graduated wheel counterclockwise, and the corresponding twist of the fiber raises the right-hand end of the beam. The flag then moves back into the light beam, and the shadow appears on the screen, moving toward the right.

The amount of twist of the fiber is read from the degree of rotation of the graduated wheel, around the circumference of which are 1000 scale units. Every 20th mark is indicated by an engraved numeral, and 5th and 10th divisions are distinguished by longer marks. Tenths of scale

units can be estimated by means of a vernier. In our balance, 20 turns of the wheel were equivalent to about 1.5 mg, the exact value of the scale division being $7.48 \cdot 10^{-5}$ mg. Calibrations of the thread made two years apart exactly checked this figure of the manufacturer. The position of the wheel may be read from the front of the balance by means of the viewing tube S, mirrors R (one not shown), and lens Q. The number of complete turns of the graduated wheel is indicated by a counter which registers from 0 to 20. The counter reads 10 when the fiber is without twist in either direction and is provided with stops so that the fiber cannot be twisted counterclockwise below 0 or clockwise beyond 21.

The only arrestment for the balance is a simple "fall-away" support beneath the pans. Since this mechanism is built into the outer case and is independent of the chassis, it is not shown in Fig. 1.

Fig. 2 shows the system of fine platinum wire hooks and frames used for suspending small-sized absorption tubes and for carrying combustion boats and weight trays. When an apparatus gains in weight, a corresponding amount of mass must be removed from the weight tray above it in order to offset this gain and preserve an approximate balance with the tare system on the right-hand side. A weighing range of only 1.5 mg can be covered by the use of the fiber itself.

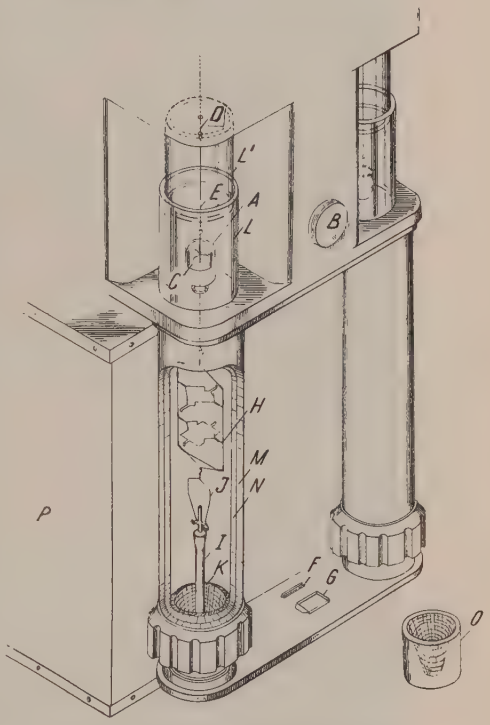


Fig. 2. Arrestment and Suspension System.

A perforated cup A is the "fall-away" arrestment which is actuated by a small knob B at the lower front of the balance. A tripod of stiff platinum wire C rests in the cup when it is in the raised position of arrestment and at such times must support the whole weight of the absorption tube, frame, boat, and tray below it. A flexible joint at the lower hook of C is necessary between tripod C and the system below so that there will be no tendency for C to oscillate and drag against the sides of A if

H and its load are swinging. When the balance is released for weighing, tripod *C* and its load are suspended from the quartz hook *D* by means of the platinum-wire connecting link *E*. Samples are weighed in the 20 · 4 · 1 mm platinum combustion boat *F* and the weights are contained

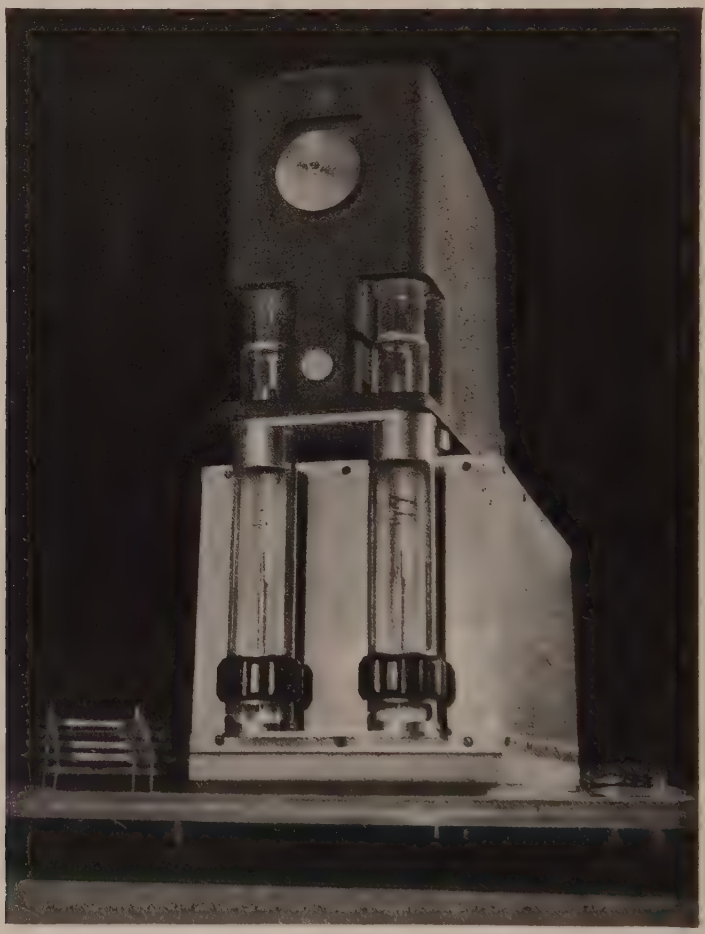


Fig. 3. Front View of Garner Balance.

in the 20 · 11 · 1.5 mm platinum tray *G*. Both fit into cradles in the two-stage wire frame *H*. Either a metal or glass absorption tube *I* can be hung below this frame by means of a platinum double hook *J*. A stainless steel container *K* at the bottom of the weighing chamber is filled with 20-mesh indicating Drierite when absorption tubes are to be weighed in a dry atmosphere. Free space is maintained around the absorption

tube in the center of the weighing chamber by means of stainless steel screen which confines the granules of desiccant, but permits a circulation of air. The empty stainless steel container O is shown separately.

L and L' are two concentric glass cylinders. L can be pushed up

Fig. 4. Balance under Aluminium Hood.

around L' and fastened there when it is necessary to disconnect C from E and then E from D. N is the heavy wall section of chromium plated brass tubing which constitutes the weighing chamber, and M is an outer door which closes off the opening when the corrugated bakelite ring (Fig. 3) is turned around through 180°. Thus the weighing chamber can be protected from the atmosphere during weighing or readily opened up for access to pans and load.

The balance and light-projection box behind it rest on the stainless steel box P which is filled with concrete.

Fig. 3 is a front view of the balance with the weighing cells open. Metal absorption tubes of aluminum are hanging from the balance and other small size tubes of glass can be seen on the rack at the left.

The balance is operated under a protective aluminum hood, Fig. 4. in the shape of a hemicylinder lying on its flat side. This is polished on the outside to reflect heat and is blackened on the inside to absorb it. The rear face is a metal partition, and the front opening is closed with black curtains to enable the operator to read the shadow more easily in a subdued light. Temperature and humidity inside the hood as determined by wet and dry bulb thermometers beside the balance are quite constant when the operator is using the instrument. This is to be expected as the laboratory is air conditioned.

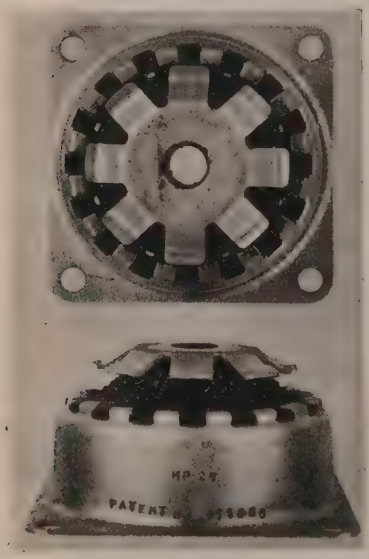


Fig. 5. Vibration Insulator.

Elimination of Vibration.

The elimination of vibration presented a serious problem in regard to the use of the Garner balance in our laboratory. The balance was located on the third floor of a steel and concrete building containing various pieces of machinery in operation including two air conditioning compressors and ventilating fans resting on the same floor only 25 feet from the balance. The problem of securing a vibration-free balance support and at the same time maintaining the stable horizon necessary for an analytical balance involves the direction of the vibrations and their frequencies. The usual technique is to filter out as wide a middle band of the vibration spectrum as possible and to let the end portions pass through. In the installation described below no attempt was made to analyze the vibration frequencies involved. A fairly satisfactory, although not completely perfect, solution was obtained by the use of the special vibration eliminator shown in Fig. 5.

The device was originally designed for isolating a vibrating object from its mounting in military aircraft. Our objective was the reverse: i. e. to protect a stationary object from a vibrating environment. The isolator consists of two separate concentric parts held together by two

sets, an upper and a lower, of eight springs each. The inner piece is thus held "floating" within the outer and vibration from one part can be transmitted to the other only along the two sets of springs which extend in opposite directions. These isolators are manufactured in different sizes and are designed for different loads. The selection of the proper size is made on the basis of the total load involved and the number of units over which the load is most efficiently distributed. The 25-lb isolator selected by us will insulate from frequencies above 660 cycles per minute.

The balance (34 lbs) plus its projection lamp (5 lbs) and an overhanging fluorescent lamp at the front end (4 lbs) was separated from the cement block beneath by means of a $^3/_4$-inch plywood board resting on a square frame of heavy hair felt, 2 inches wide and $^1/_4$ inch thick. The steel-jacketed cement block (115 lbs) bearing the balance and its accessories (total 158 lbs) was supported on another $^3/_4$-inch plywood board, 30 · 21 inches, which in turn was insulated from the balance table by means of seven of the 25-lb isolators. Finally, the steel balance table with stone top (198 lbs) carrying the balance, accessories, cement block, and aluminum heat shield (total now 356 lbs) was separated from the floor by another twelve of the 25-lb castors, three under each leg.

Earlier attempts to use the balance without this protection from vibration were unsatisfactory. Although the instrument could be used for weighing, difficulty was experienced in getting the shadow to come to a standstill. Moreover, the sharp edge of the shadow would be fuzzy indicating vibration of the platinum flag. Upon installation of the spring mounting, however, the shadow has assumed a much sharper edge, and it now comes to almost a complete stop. This was accompanied by an improvement in reproducibility.

The Garner balance described here has now been in operation in this laboratory for more than two years without any needed repairs, and subsequent papers will report its adaptation to various *Pregl* procedures.

Testing the Balance.

Before use in chemical work the balance was tested at the 5-g upper load limit for: a) proportionality between torsion force (as represented by dial readings) and mass, and b) reproducibility in weighing an object of constant mass. These tests are only preliminary and other more rigorous ones are in progress. It is not easy, however, to devise a critical test for weighing accuracy with absolute standards of mass, since the error in making the necessarily small weights always enters the problem no matter by what method they are prepared. Calibration on a balance of lower sensitivity serves no purpose. The most practical confirmation of balance accuracy is the performance of successful analyses, and to

this end, a statistical study of many analyses near the lower limit of the analytical method is necessary.

Suitable tare weights were prepared by cutting proportionate lengths of 0.0021-inch stainless steel wire. This is commercially available from manufacturers of wire cloth. On the ordinary microchemical balance 62.9 mm of this wire weighed 1 mg and lengths of 6.3 mm were taken for 100 μg weights. Several sets of decimilligram weights up to 1 mg were made as well as 50 μg weights. A length of wire was stretched along a metal ruler graduated in 0.5 mm and was held in place by "Scotch tape" for cutting with a razor blade. The tape was then peeled off with the section of wire clinging to it and soaked in benzene. After washing with benzene, acetone, and ether, the dry wire was transferred to a Petri dish for working into shape. Longer pieces were threaded through the eye of a needle and were turned into a coil. The last turn of the coil was unwound to serve as a handle and was bent at right angles to the axis of the coil. Shorter lengths were bent twice at a right angle to provide a base and a handle.

The set of decimilligram weights was then calibrated on the microchemical balance according to the method of *Richards* by beginning with a 50 μg weight and working up through good sets of microchemical and analytical weights to a 1-g or 10-g piece certified by the National Bureau of Standards. Various rider-notch denominations of the microchemical balance were drawn into the system and treated like weights. It was found that the stainless steel wire weights were often quite close to their nominal value. For example, three 100-μg weights had corrections of — 0.008 mg, — 0.001 mg, and + 0.001 mg. In contrast, rider-notch denominations on the microchemical balance of 0.1, 0.5, 5.0, and 10.0 mg had corrections of + 0.002, + 0.005, + 0.016 and — 0.028 mg. For comparison, the set of decimilligram weights was calibrated by two different operators by the method of *Richards* on the quartz fiber balance. The mass relationship, thus found between the various pieces of the set confirmed the values established with the knife-edge balance.

The test for proportionality was performed with the balance tared with two one-piece weights (2 and 1 g) on each side. On the right-hand pan there was also 38 mg of good microanalytical weights and a 200-μg stainless steel weight to bring the balance to equilibrium with the dial in the neighborhood of zero. Three calibrated weights were used for the actual test, a 105 μg stainless steel wire, a 0.5034-mg rider, and a 1.0024-mg weight. The first was calibrated by us; the last two by the National Bureau of Standards.

First, the dial reading corresponding to the tared equilibrium was noted. Then the 105-μg weight was placed on the left-hand pan and the fiber was turned until equilibrium was reestablished. Then the other weights

were put on in the order shown in Table I. Fig. 6 shows all points lying on the straight line including the 105-μg weight calibrated on the knife-edge balance.

The test for reproducibility of weighing was performed with a small platinum combustion boat weighing 0.3747 g, and it was carried out over a period of 4 hours. The boat was placed on the left pan with a suitable tare on the right and with the total weight on both sides built up to 5 g. A reading was taken and the boat removed for 5 minutes

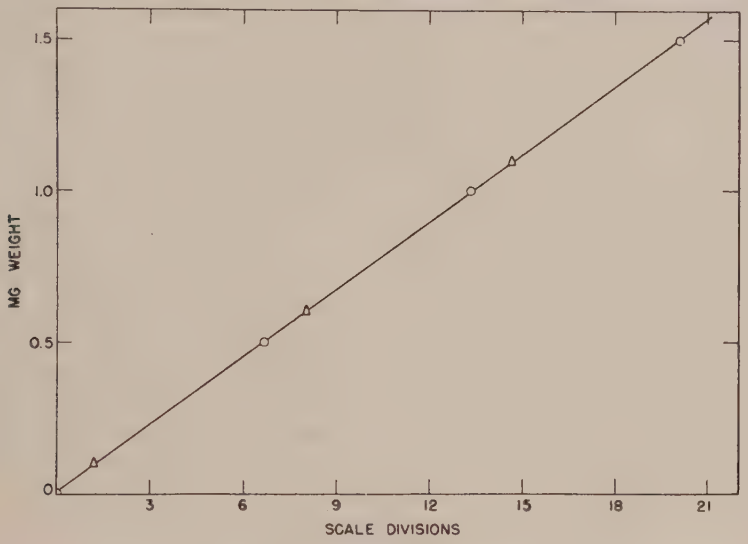


Fig. 6. Proportionality of Indication.

to a desiccator beside the balance, one balance door being kept open. The boat was then replaced on the balance, the door closed, and the dial reading verified. The quartz fiber was not turned back to 10 each time (position of no twist), but was kept in a state of strain during the whole period of the test. The temperature and humidity inside the balance hood remained constant throughout.

A plot of weight values against time was made and a straight line was fitted to the points by the method of least squares. The standard error of estimate (perpendicular deviation of points from the line) calculated to $\pm$ 0.26 μg. This figure therefore represents the reproducibility of the Garner balance in weighing the platinum microcombustion boat.

Suppliers of Apparatus.

The balance can be obtained from T. H. Garner, 1056 Indian Hill Boulevard, Claremont, California, USA; the miniature 110 volt fluorescent

lamp 16–7 S and adjustable jack knife bracket J-17 from Stocker and Yale, Inc., Marblehead, Massachusetts; and the vibration isolators from either the Ucinite Company, 459 Watertown Street, Newtonville 60, Massachusetts, in the United States; or from A. Wells and Company, Ltd., Walthamstow, London, E. 17, England.

Acknowledgement.

Acknowledgement is hereby made to *R. P. Chapman*, Director of the Analytical and Testing Division of the Stamford Research Laboratories for permission to publish the work of this project; and to *T. H. Garner* for building the quartz fiber balance to fit our needs for *Pregl* work.

Summary.

A Garner balance is described which by means of a vertical suspension fiber is said to be capable of weighing a 5-g load with a sensitivity better than that attainable with the ordinary knife-edge balance. Its weighing chambers were especially designed to accommodate light absorption tubes for the determination of carbon and hydrogen. A practical system for eliminating vibration and furnishing a suitable mounting for sensitive quartz fiber balances in the industrial laboratory is also reported. Under a 5-g load, the Garner balance was found to give strict proportionality within $\pm$ 0.001 mg between torsion and weight. It reproduces within $\pm$ 0.26 μg when weighing a 0.4-g platinum boat with the torsion fiber under continuous strain.

Zusammenfassung.

Eine Garner Mikrowaage mit Quarzbalken wird beschrieben, deren Empfindlichkeit die der üblichen, auf Schneiden ruhenden Feinwaagen übertrifft und die doch eine Last von 5 g tragen kann, da der Balken von einem vertikalen Quarzfaden getragen wird. Die Gehänge und Gehängekammern wurden zur Aufnahme von leichten Absorptionsapparaten speziell entworfen. Eine für das Industrielaboratorium geeignete, praktische Aufstellung der Waage, die störende Vibrationen ausschließt, wird beschrieben. Unter Maximalbelastung von 5 g wurde Proportionalität innerhalb $\pm$ 0,001 mg zwischen Gewicht und kompensierender Torsionskraft festgestellt. Das Gewicht eines Platinschiffchens (0,4 g) konnte mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,26 μg reproduziert werden, wenn der horizontale Torsionsfaden aus Quarz ständig unter Torsionsspannung gehalten wurde.

Résumé.

On décrit une balance de Garner qui, au moyen d'un fil de suspension vertical, est capable de peser une charge de 5 g avec une sensibilité meilleure que celle que l'on obtient avec une balance à couteau ordinaire. Ses compartiments ont été spécialement agencés pour loger les tubes d'absorption légers pour le dosage du carbone et de l'hydrogène. On donne aussi un

système pratique pour éliminer les vibrations et pour fournir un montage convenable pour les balances à fil de quartz sensibles dans les laboratoires industriels. Sous une charge de 5 g, on a trouvé que la balance de Garner donne une proportionnalité rigoureuse à moins de $\pm$ 0,001 mg entre la torsion et le poids. Elle donne une valeur reproductible à moins de $\pm$ 0,26 μg pour une nacelle de platine de 0,4 g pour le fil de torsion soumis à un effort constant.

Literature.

[1] *P. L. Kirk, R. Craig, J. E. Gullberg* and *R. Q. Boyer*, Analyt. Chemistry **19**, 427 (1947).

[2] *B. B. Cunningham* and *L. B. Werner*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1521 (1949).

[3] *F. C. Edwards* and *R. R. Baldwin*, Analyt. Chemistry **23**, 357 (1949).

[4] *H. Carmichael*, Canad. J. Physics **30**, 524 (1952).

[5] *J. Lindner*, Mikrochem. **34**, 67 (1948).

[6] *B. B. Cunningham*, Nucleonics **5**, No. 5, 62 (1949).

Pharmazeutische Abteilung der CIBA Aktiengesellschaft Basel,
Mikro-analytisches Laboratorium.

Unbewußte individuelle Schätzungs-Anomalien beim Wägen und ihre Auswirkungen auf die Genauigkeit von Mikro-Analysen.

Von

Heinrich Gysel.

Mit 37 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. März 1953.)

Trotz der Gefahren die den mikroanalytischen Untersuchungen durch subjektives Arbeiten drohen, und trotz der verschiedenen, oft sogar gegensätzlichen Urteile von Fachleuten über die Qualität einzelner spezieller Mikrobestimmungen hat sich bis anhin kein Mikroanalytiker eingehend damit befaßt, den Einfluß des Faktors „Mensch" auf die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Mikromethoden und deren Resultate zu untersuchen. Wir vermissen wenigstens in der einschlägigen Literatur entsprechende Untersuchungsberichte.

Die Präzisionskontrollen an Hand der Analysenresultate verschiedener Bestimmungsmethoden in Verbindung mit denjenigen der einzelnen Analytiker unseres Mikrolaboratoriums zeigten immer wieder, daß diese Analytiker auf ein und derselben Apparatur mit verschieden großen Fehlergrenzen arbeiten, d. h. daß zwar die Präzision der Arbeitsweise der einzelnen Mitarbeiter verschieden groß ist, aber trotzdem innerhalb der persönlichen Genauigkeitsgrenzen konstant sein kann. Daß einzelne, im allgemeinen sehr genau und zuverlässig arbeitende Analytiker gelegentlich bei einer Mikromethode einen bestimmten, relativ bescheidenen Grad analytischer Genauigkeit — im Gegensatz zu ihren Kollegen — nicht mehr zu überschreiten vermögen, ließ in mir erstmals die Vermutung aufkommen, die Resultate der Meßmethoden seien nicht frei von wesentlichen individuellen Einflüssen des Untersuchers.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse werden zu diesem Problem eine Reihe wichtiger Fragen beantworten, so diejenigen über die Größe

der individuellen Fehler beim Messen, den Einfluß der individuellen Fehler auf die Resultate, die Verbesserungsmöglichkeiten technischer Natur und verfahrenstechnische Verbesserungen beim Messen. Das nächstliegende Hauptproblem bildet das

Schätzen beim Wägen.

Die Genauigkeit (Fehlergrenze) der mikroanalytischen Resultate ist bei den meisten Bestimmungen stark von der Zuverlässigkeit des Schätzens beim Messen abhängig. Wir haben uns bemüht, das Schätzen bei möglichst vielen Analytikern näher zu untersuchen, indem wir die seitens unserer Mitarbeiter beim Wägen geschätzten Zahlen, — wir nennen diese im folgenden immer *Schätzungszahlen* —, statistisch verarbeiteten. Diese Untersuchungen umfassen nur Wägungen mit aperiodischen Waagen, die Schätzungen erfolgten daher bei stillstehendem Zeiger. Leider gab es für uns keine Gelegenheit, unsere Untersuchungen auch auf Schwingungsablesungen auszudehnen.

Für unsere Statistiken benützten wir vorwiegend die Wägedaten der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen. Diese Analysen werden bei uns am häufigsten ausgeführt und liefern daher ein umfangreiches Untersuchungsmaterial. Da diese Bestimmungen zudem genauestes Einwägen voraussetzen, sind sie für unsere Untersuchungen besonders günstig. Bei den C-H-Bestimmungen werden 2 bis 5 mg Substanz eingewogen, dabei sollten die Einwaagen auf die dritte Dezimalstelle, d. h. auf ein Mikrogramm genau erfolgen. Aus wägetechnischen Gründen muß aber diese Dezimalstelle geschätzt werden. Bei einigermaßen regelmäßigen Schätzungen werden nun bei einer statistischen Zusammenstellung der Schätzungszahlen alle Ziffern, von 0 bis 9 zu gleichen Teilen vorkommen, vorausgesetzt daß eine genügend große Anzahl von Schätzungszahlen vorhanden ist. Bei tausend Schätzungszahlen müßten theoretisch rund hundertmal die Zahl 0 und je hundertmal die Zahlen 1, 2, 3 usw. bis 9 auftreten.

Die Streugrenze kann für den vorliegenden Fall nach dem Gesetz von *Bernoulli* ermittelt werden, das zur Berechnung der Dispersion aufgestellt wurde. Dieses Gesetz lautet:

$$\sigma = \sqrt[2]{s \cdot p \cdot q},$$

wobei σ = die Dispersion bedeutet, s = Anzahl der Messungen, p = Wahrscheinlichkeit des Erscheinens einer der Zahlen, $q = 1 - p$. Für unseren Fall von tausend Schätzungszahlen, ergibt sich

$$\sigma = \sqrt[2]{1000 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}9} = \sqrt[2]{90} = 9{,}5.$$

Die Streugrenze würde, sofern tausend verschiedene Schätzungszahlen untersucht werden, für jede einzelne Schätzungszahl $100 \pm 9{,}5$ betragen.

Die Frage, ob bei statistischer Betrachtung alle zehn möglichen Schätzungszahlen von Null bis Neun gleich oft, bzw. im Rahmen des Gesetzes von *Bernoulli* benützt werden, fand eine ganz unerwartete Antwort.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die Schätzungszahlen-Statistiken den Erwartungen *nicht* entsprechen. *Die Schätzungszahlen sind sehr ungleichmäßig auf die zehn möglichen Vertreter verteilt, die Abweichungen gehen weit über die erwarteten und berechneten Streugrenzen*

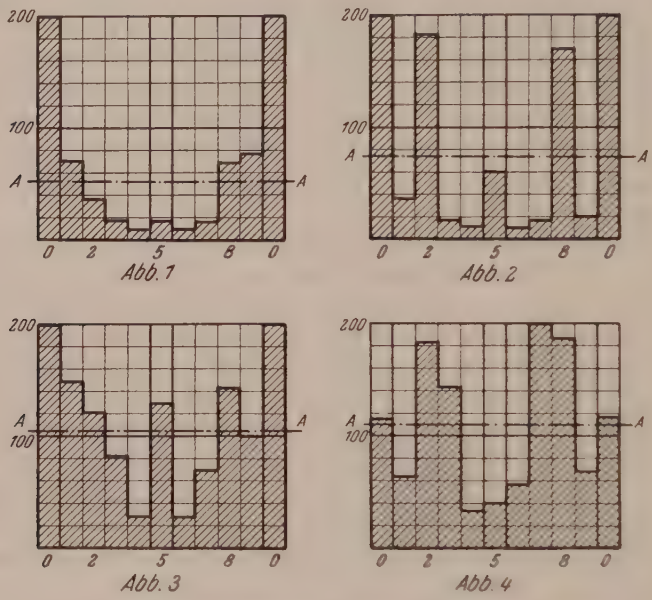


Abb. 1 bis 4. Schätzungszahlen-Statistiken. Verschiedene Typen.

hinaus. Man kann ohne weiteres eine ausgesprochene Bevorzugung, beziehungsweise eine Benachteiligung von einzelnen Zahlen beim Schätzen feststellen. Die Abb. 1 bis 4 zeigen die graphische Darstellung einiger statistischer Ergebnisse (Schätzungszahlen-Statistik von vier verschiedenen Analytikern).

Es gibt also bevorzugte und gemiedene Zahlen: wir bezeichnen diese im folgenden auch als *Vorzugszahlen* und *Auslaßzahlen*. Dieses Phänomen ist derart überraschend, daß ich die ersten Schätzungszahlen-Statistiken seit Jahren liegen ließ, in der Meinung, einem Irrtum zum Opfer zu fallen.

Die einzelnen Schätzungszahlen-Statistiken wurden so aufgestellt, daß so lange Schätzungszahlen aus den Analysenbüchern herausgeschrieben wurden, bis die bevorzugteste Schätzungszahl 200mal vorkam (sofern dies zahlenmäßig überhaupt möglich war); dann wurde mit den Eintragungen abge-

brochen. Nach diesem System können die Zahlen sehr gut zueinander in Beziehung gebracht werden. Das einfache Erfassen von z. B. 1000 Schätzungszahlen ist insofern ungünstig, als in vielen Fällen sehr verzerrte Bilder entstehen, die der Reproduktion und der vergleichenden Darstellung mehr Schwierigkeiten böten, ohne daß dabei die Übersicht der jetzigen Darstellung erreicht oder gar überboten würde. Eine andere Art der Darstellung, z. B. die seltenste Zahl hundertmal zu erfassen, ging wieder nicht an, weil es Analytiker gibt, die einzelne Schätzungszahlen fast völlig meiden.

Die strichpunktierten Linien in den einzelnen Abbildungen (s. Abb. 1 *A*—*A*), bedeuten den Durchschnitt aller gemachten Ablesungen. Bei idealem Schätzen wären also, sofern die „bevorzugteste" Zahl das zweihundertste Mal erschienen wäre, die andern neun Schätzungszahlen annähernd ebenso oft vorgekommen. Bei der Beurteilung der Lage der strichpunktierten Linien ist zu berücksichtigen, daß die letzte Kolonne (rechts) eine Wiederholung der ersten Kolonne ist, daher für die Durchschnittsberechnung nicht in Frage kommt.

Die Tatsache, daß es beim Schätzen bevorzugte und benachteiligte Zahlen gibt, war bis anhin unseren Analytikern mehr oder weniger unbewußt. Jeder meiner Mitarbeiter war, nachdem man ihm nach Abschluß der ersten Untersuchungsphase über den Sinn dieser Untersuchungen aufklärte, über seine Schätzungszahlen-Statistik überrascht, und die meisten glaubten, die aufsteigenden Zweifel durch eigene Nachkontrollen ausschalten zu müssen.

Es ist den Menschen, das zeigen alle unsere diesbezüglichen Untersuchungen, absolut unmöglich, bei den Schätzungen die unbewußten individuellen Tendenzen, bestimmte Zahlen zu bevorzugen, bzw. zu meiden, auszuschalten. Unbewußte Kräfte lassen den Analytiker nicht — statistisch betrachtet — absolut richtig schätzen, sie verzerren seine Beobachtungen. Ob mehr psychische oder mehr sinnesphysiologische Ursachen diese Erscheinung bewirken, bleibe bis auf weiteres dahingestellt. Nehmen wir vorläufig zur Kenntnis, daß *jede Schätzung mit großer Wahrscheinlichkeit einen kleineren oder größeren Fehler mit sich bringt.* Dieser individuell bedingte Fehler kann sich schon so stark auf das analytische Resultat auswirken, daß die Fehlergrenze von 0,20 bis 0,30%, wie sie für die meisten mikroanalytischen Bestimmungen angenommen wird, ganz oder nahezu ausgeschöpft ist, ohne daß überhaupt die der Methode objektiv anhaftenden Fehler miteinbezogen sind.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß der Mikroanalytiker nur mit wesentlich verbesserten Mikrowaagen, bzw. Ultra-Mikrowaagen hoffen kann, das Streben zur ultra-mikroanalytischen Arbeitsweise erfolgreich zu unterstützen und zu fördern.

Die Beispiele der statistischen Untersuchungen zeigen, daß die *Bevorzugung und Benachteiligung einzelner geschätzter Zahlen von Person zu Person sehr verschieden sein kann.* Diese typische Subjektivität ist tiefer begründet als man vermuten würde. Die bevorzugten und ge-

miedenen Schätzungszahlen sind keine leicht wechselnden, labilen, sich schnell verschiebenden Ziffern. *Die persönlichen Vorzugszahlen und Auslaßzahlen sind in ihrem anteilmäßigen Auftreten merkwürdig konstant.* In vielen Fällen sind die Schätzungszahlen-Statistiken, oder besser gesagt *Schätzungszahlen-Charakteristiken* von so *ausgeprägter Individualität*, daß sie sich, selbst wenn sie unbeschriftet sind, dem Kenner der Analytikergruppe sofort verraten. Als Beispiele für die Konstanz dieser Erscheinung dienen die Abb. 5 bis 8. Einzelne Beispiele sind durch die Abb. 1 und 13,

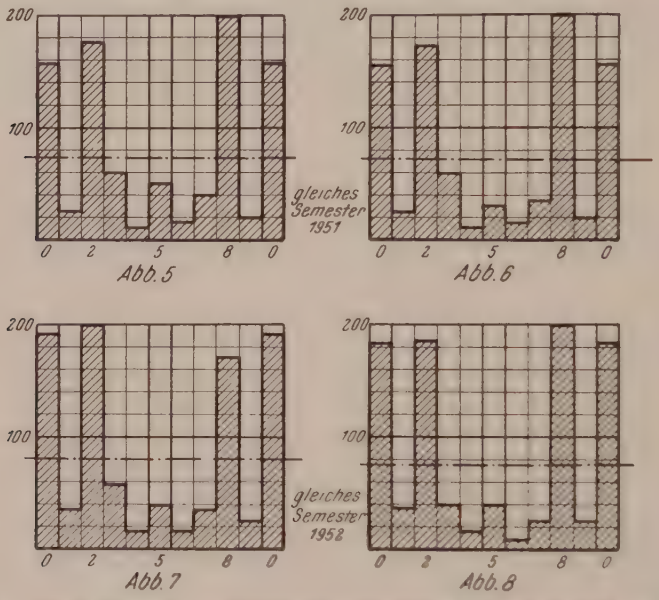


Abb. 5 bis 8. Beständigkeit der Schätzungszahlen-Charakteristik *eines* Analytikers (1951 bis 1952).

2 und 17, 3 und 20, 25 und 26 dargestellt. Das Skizzenpaar Abb. 29 und 30 ist deshalb noch besonders erwähnenswert, weil es die Schätzungs-Charakteristiken eines Chemikers zeigt, die identisch sind, obwohl die eine 7 Jahre später entstand als die andere. Die zeitliche Konstanz der Schätzungszahlen-Charakteristiken und deren individuelle Eigenart stehen somit außer Zweifel.

Wägt der Analytiker auf Waagen von ähnlichem Typus, gleicher Skaleneinteilung und ähnlicher Zeigerform, dann behält er die ihm eigene Schätzungszahlen-Charakteristik im großen und ganzen bei, selbst der Übergang von Mikrowaagen zu Halbmikrowaagen spielt hierbei keine Rolle (siehe die Abb. 9 bis 12 und 18, von vier verschiedenen Waagetypen).

Um den Schätzungsvorgang besser erkennen zu können, teilten wir die Schätzungs-Charakteristiken des analytischen Personals in ver-

schiedene Gruppen ein. Die beiden wichtigsten Gruppen bilden die Analytiker mit

a) einseitigen oder „ein-Punkt-orientierten" Ablesungen (Abb. 13 bis 16 und 29), und diejenigen mit

b) zweiseitigen oder „zwei-Punkt-orientierten" Ablesungen (Abb. 17 bis 20).

Die erste Gruppe meidet die mittleren Zahlen der Zahlenreihe, also 3, 4, 5, 6 und 7. Die Pfeile in den Skizzen (Abb. 13, 14 und 22) deuten

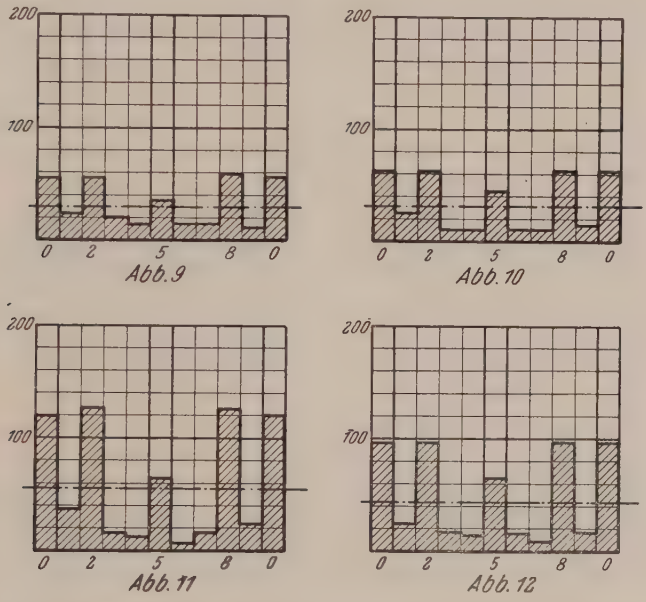


Abb. 9 bis 12. Schätzungszahlen-Charakteristiken eines Analytikers bei Verwendung verschiedener Waagen von gleichem oder ähnlichem Typus.

die auffällige „Schätzungszahlen-Flucht" nach rechts und links an. Diese Gruppe von Analytikern nimmt beim Schätzen der Mikrogramme *einen* festen Punkt, und zwar den nächstliegenden Skalenstrich als Basis an und vernachlässigt stark den nächsten, aber etwas entfernteren Skalenstrich. Dieses Verfahren läßt es zu, daß sich der Messende beim Schätzen unbewußt, aber bemerkenswert konstant mit seinem Schätzungswert dem angenommenen Fixpunkt nähert (s. die Abb. 22 als andere Darstellung der Abb. 13).

Die zweite Gruppe mit den zweiseitigen Ablesungen zeigt auf keinen Fall eine Vernachlässigung der Mittelzahl 5; daher liegt das Schwergewicht der Beobachtung nicht allein auf einer der benachbarten Skalenlinien, sondern auf beiden. Diese Gruppe löst die Schätzungsaufgabe

viel besser als die vorerwähnte, sie bezieht bewußt oder unbewußt die fiktive Mittellinie zwischen den beiden Skalenstrichen beim Schätzen mit ein. Aus diesem Grunde wird die Zahl 5 beim Messen stark berücksichtigt, aber natürlich auch die neuen, fiktiven Mittellinien zweiter Ordnung, zwischen 0 und 5 sowie zwischen 5 und 10. Diese sekundären Mittelzahlen wären nun 2 und 3 sowie 7 und 8. Benützt werden aber interessanterweise vorwiegend 2 und 8, während 3 und 7 im allgemeinen stark gemieden werden, also Auslaßzahlen sind. Vermutlich ist diese

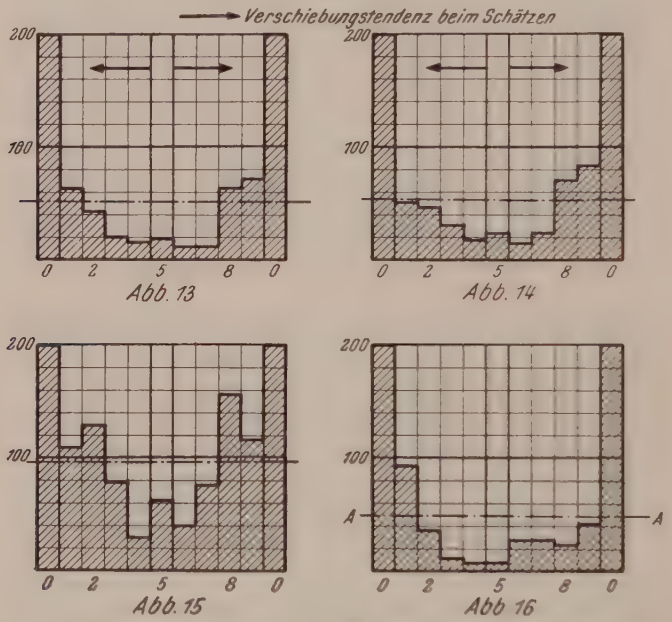


Abb. 13 bis 16. Erste Gruppe von Analytikern mit gleicher Schätzungs-Tendenz.

Erscheinung auf die Vorliebe für die Geradzahligkeit zurückzuführen. Vielleicht spielt beim Schätzen schon die Neigung mit, nach dem Wägen lieber mit geraden Zahlen zu rechnen.

Betrachten wir die Auswirkung der „ein-Punkt-orientierten" Ablesungen (speziell die Abb. 13) auf die Genauigkeit der Einwaagen für die C-H-Bestimmungen, so sind die Schätzungs-Charakteristiken dieser Gruppe nur als sehr schlecht zu bezeichnen. Es scheint, daß fast jede Wägung mit mehreren Mikrogramm Fehler behaftet ist, wobei sich dieser durch die Differenzbildung beim Einwägen noch verdoppeln kann. Natürlich liegt der Fall nicht so, daß nun beim Wägen die wesentlichste Auslaßzahl 5 gerade als 0, der wichtigsten Vorzugszahl geschätzt wird. Vielmehr wird 5 sehr oft als 4 und 3, bzw. 6 und 7 geschätzt werden.

so daß im Prinzip beim Schätzen eine *Verschiebung* von den Mittelzahlen zur nächsten benachbarten Skalenlinie stattfindet. Diese der 0 zu-

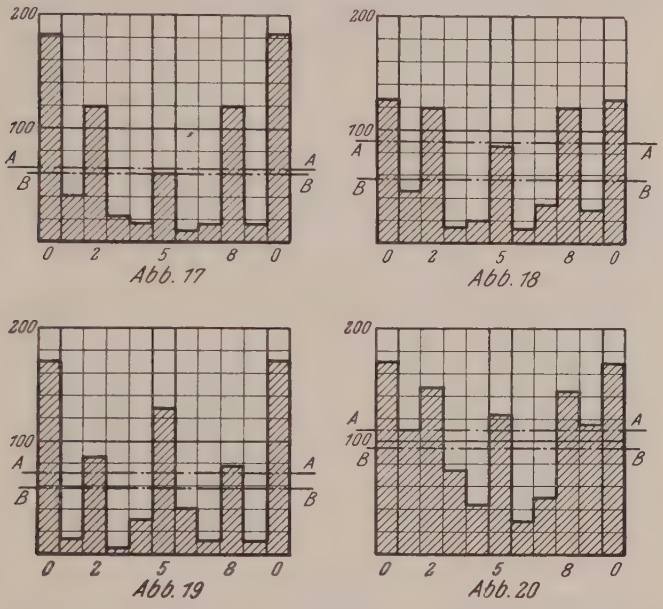


Abb. 17 bis 20. Zweite Gruppe von Analytikern mit gleicher Schätzungs-Tendenz.

strebende Verschiebung der Schätzungszahlen ist also, so hoffen wir wenigstens, eine mehr oder weniger stetige und kann daher eine stark mildernde Wirkung auf die Größe der Wägefehler ausüben. Die Wahr-

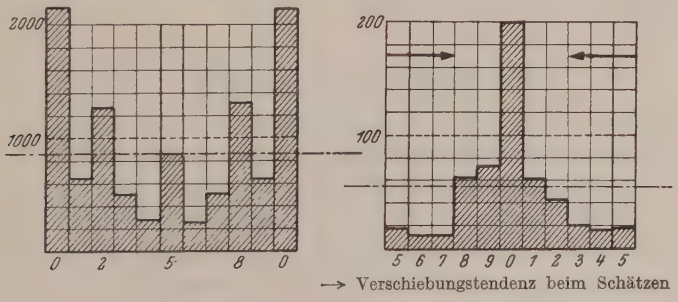


Abb. 21. Durchschnitt von 14 Analytikern.

Abb. 22. Andere Darstellung der Abb. 13.

scheinlichkeit aber, mit der Wägung individuell bedingte Wägefehler von mehreren Mikrogramm zu machen, stimmt nachdenklich. (Die 0 wird im Beispiel Abb. 13 rund 14mal öfters geschätzt als 5.)

Im Zusammenhang mit unserer Vermutung, daß bei den „ein-Punkt-orientierten" Ablesungen eine Verschiebung der Schätzungszahl nach der benachbarten Skalenlinie stattfindet, müssen wir noch beifügen, daß die Skalen aller unserer Waagen beleuchtet sind. (Durchscheinende Skalenplatten mit Licht oder Reflexlicht von der hinteren, bzw. unteren Seite her.) Es ist nicht ausgeschlossen, daß die erwähnte Verschiebung teilweise auf einen sinnesphysiologischen Effekt zurückzuführen ist. Steht z. B. der Zeiger auf der Skala bei 3 (ähnliches Verhältnis wie bei der Abb. 37) so ist die linke Hälfte des Schätzungsbereiches (A—D) mit zwei Schatten belastet (dem breiten Schatten des Zeigers und dem schmäleren der linken Skalalinie), während die rechte Hälfte des Schätzungsbereiches (D—B) nur einen schmalen Schatten (rechter Skalenstrich) aufweist. Der Lichtverlust der linken Hälfte des Schätzungsbereiches ist daher mehr als doppelt so

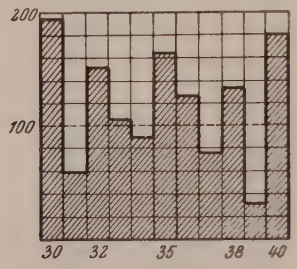


Abb. 23.

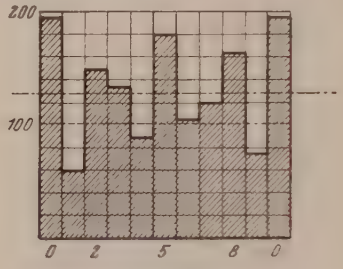


Abb. 24.

Abb. 23 und 24. Zwei Beispiele aus „Angewandte Psychologie" (Sammlung Göschen).
Abb. 23. Alter der 30- bis 40jährigen Amerikaner im Jahr 1888 statistisch erfaßt.
Abb. 24. Altersangaben auf altrömischen Grabsteinen statistisch erfaßt (siehe Text).

groß, wie bei der rechten Hälfte; die licht-geschwächte linke Hälfte kann nun zu der angedeuteten Verschiebung der Schätzungszahl Anlaß geben (steht der Zeigerschatten rechts, z. B. auf 8, dann ist die Verschiebung auch im gegenteiligen Sinne, also nach rechts möglich).

Die Schätzungs-Situation.

Beim Betrachten der Schätzungs-Situation, wie sie sich dem Auge darbietet, zeigen sich zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten zur Lösung der Schätzungsaufgabe (s. Abb. 37). Einerseits kann die Teilstrecke A—C mit der ganzen Strecke A—B verglichen werden. Ausgiebige Kontrollen ergaben, daß alle Analytiker, insbesondere diejenigen, die zweiseitig ablesen, mehr oder weniger bewußt dieses Schätzungsverfahren benützen. Man kann aber auch die Teilstrecke A—C mit der zweiten Teilstrecke C—B vergleichen, wobei von vornherein eine höhere Genauigkeit zu erwarten ist. Daß ein einziger Analytiker dieses Verfahren benützte war für mich eine Überraschung. Unbewußt setzte ich voraus, daß alle Analytiker nach diesem System schätzen und *bewußt* dieses bessere Verfahren benützen. Die Schätzungszahlen-Charakteristik, die wir auf

Grund analytischer Belege aus den Jahren 1935 und 1936 für diesen Analytiker aufstellen konnten, wird durch die Abb. 34 dargestellt.

Daß von den beiden zweiseitigen Schätzungsverfahren das Vergleichen der Strecken A—C mit $C-B$ wesentlich besser sein muß, möchte ich wie folgt begründen:

1. Kleine Abstände (A—C) sind mit kleinen Abständen (C—B) viel leichter und genauer vergleichbar und in ihrer Größe abschätzbar, als kleine Abstände (A—C) mit größeren Abständen (A—B).

2. Vergleicht man die beiden kleineren Abstände miteinander, dann fällt die sehr stark störende und irritierende Schattenbreite (Zeigerbreite) weg. Das Schätzen wird dadurch sehr erleichtert.

3. An die Stelle von zehn Zahlen im Schätzungsbereich treten fünf Vergleichsgruppen (und deren spiegelbildliche Varianten).

Diese Gruppen sind 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5. In Wirklichkeit reduzieren sie sich auf drei wesentliche Vergleichsgruppen, denn die Verhältnisse 5:5 und 1:9 (9:1) bieten keine Schwierigkeiten beim Schätzen. Die verbleibenden Vergleichsgruppen sind 2:8, 3:7 und 4:6 und deren symmetrische Varianten. Steht nun der Zeiger bei der Schätzung z. B. zwischen 0 und 5, so dürfte es nicht mehr schwer sein, von den drei schwierigeren Vergleichsgruppen die richtige zu finden. Das Verhältnis 2:8 wird leicht zu unterscheiden sein vom Verhältnis 4:6. Im Zweifelsfalle wird dann eben 3:7 gewählt, also die Zahl 3 geschätzt werden.

Nach diesem Vergleichsverfahren werden die Auslaßzahlen viel öfter gewählt als sonst und natürlich auf Kosten der viel zu häufigen Vorzugszahlen. Bei konsequenter Benützung dieses Systems sollten die Schätzungs-Charakteristiken beider Schätzungsgruppen, wie auch derjenigen mit den abweichenden Schätzungskurven, eine bedeutende Verbesserung erfahren. Die einseitig ablesenden Analytiker sind so gezwungen, die von ihnen so stark vernachlässigten Zahlen 3, 4, 5, 6 und 7 zu berücksichtigen. Die Analytiker mit den zweiseitigen Ablesungen werden 1, 9, 3, 4, 6 und 7 viel mehr schätzen müssen.

Die Schätzungs-Charakteristik, dargestellt durch die Abb. 34, könnte eventuell beweisen, daß dieses Schätzungsverfahren den anderen ganz bedeutend überlegen ist. Leider ist es auch da wieder die 0, die als universelle Vorzugszahl die Schätzungs-Harmonie stört.

Um nun von allen Analytikern unserer Belegschaft voraussichtlich bessere Schätzungs-Charakteristiken zu erhalten, aber auch um den Erfolg meiner Verbesserungsvorschläge zu kontrollieren, bat ich das Personal, alle Schätzungen nach dem vorgeschlagenen System durchzuführen. Ob die beschriebene Subjektivität der Schätzungs-Charakteristiken nach der erfolgten Aufklärung der Analytiker durch deren verstärkten Willen, richtig zu schätzen, in Verbindung mit dem besseren Schätzungsverfahren wesentlich ausgeschaltet werden kann, ist fraglich:

eher erwarten wir eine bedeutende Milderung. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, doch scheinen die ersten Resultate unsere Vermutung zu bestätigen. (Vergleiche die Abb. 36 mit den Abb. 5 bis 8. Die Schätzungszahlen-Charakteristik der Abb. 36 ist einwandfrei besser als diejenigen desselben Analytikers aus früherer Zeit.)

Es war für mich interessant festzustellen, daß einer unserer Analytiker, der technische Analysen ausführte, eine ältere Mikrowaage benützte,

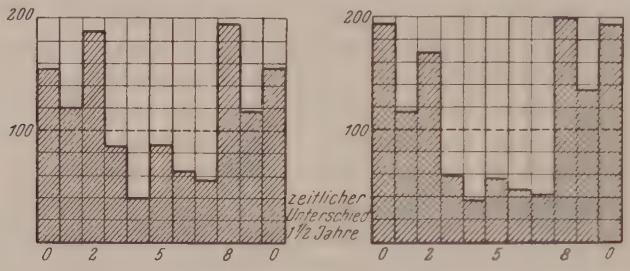


Abb. 25. Schätzungs-Charakteristik beim Wägen auf die 2. Dezimale.

Abb. 26. Schätzungs-Charakteristik beim Wägen auf die 2. Dezimale.

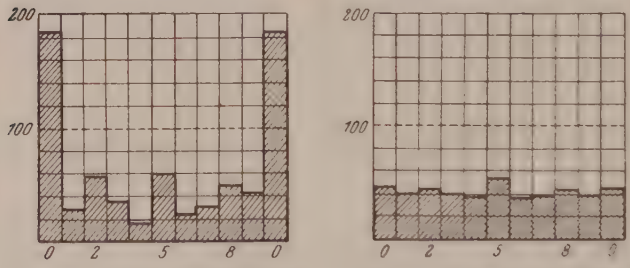


Abb. 27. Schätzungs-Charakteristik beim Wägen auf die 3. Dezimale.

Abb. 28. Schätzungs-Charakteristik der 2. Dezimale beim Wägen auf die 3. Dezimale.

Abb. 25 bis 28. Versuch zur Verbesserung der Schätzungs-Charakteristik bei Benutzung der gleichen Waage.

um damit nur auf 0,01 mg genau zu wägen. (Die Waage zeigt gewisse Schwankungen, die dem genauen mikroanalytischen Wägen Schwierigkeiten bieten.) Die Schätzungs-Charakteristiken dieses Analytikers sind durch die Abb. 25 und 26 dargestellt. (Die zweite Dezimale ist also Schätzungszahl.) Da mir daran gelegen war, wenn auch vorläufig nur versuchsweise den persönlichen Einfluß auf die Wägungseigenarten festzustellen, empfahl ich diesem Analytiker, den mühsamen und langweiligen Versuch zu machen, die Wägungen auf drei Dezimalen, also auf ein Mikrogramm genau auszuführen, mit der Hoffnung, die schlechte Schätzungs-Charakteristik der vorangehenden zweiten Dezimale damit verbessern zu können. Natürlich ist diese Weisung kritisierbar. Es war

zu erwarten, daß dieser Mitarbeiter die meisten Wägungen zwei- oder mehrmals ausführte, um dem Wunsche nach erhöhter Genauigkeit entsprechen zu können. Der Erfolg war aber interessant und belehrend. Mit dieser Steigerung der meßtechnischen Anforderungen wurde die Schätzungs-Charakteristik ungewöhnlich stark verbessert (s. die Abb. 27 und 28). Die Abb. 28 entspricht den Abb. 25 und 26. Die Abb. 27 zeigt die begreiflicherweise sehr schlechte Schätzungskurve der dritten Dezimale. Die ungewöhnliche Verbesserung wurde also dadurch erreicht, daß eine Skala benützt wurde, die praktisch bereits über die Waageempfindlichkeit hinausging.

Sobald sich der Erfolg dieses Verbesserungsversuches zeigte, wurde die erste Untersuchungsphase abgeschlossen und der zweite Verbesserungsversuch eingeleitet. Jetzt wurde jedem Mitarbeiter seine Schätzungs-Charakteristik gezeigt und jeder wurde angehalten, den Versuch zu machen, durch erhöhte Konzentration beim Schätzen seine Unregelmäßigkeiten beim Messen auszumerzen. Diese Bitte wurde mit Absicht allgemein gehalten, auf Aufklärungen und Belehrungen wurde vorerst verzichtet. Es ist merkwürdig, daß die Orientierung des Personals über dessen Schätzungsfehler, wie auch die erhöhte Aufmerksamkeit beim Schätzen absolut *wirkungslos* blieben. Keine der zahlreichen neuen Schätzungs-Charakteristiken zeigte mit Sicherheit auch nur die geringste Verbesserung. Die unbewußte Tendenz, bestimmte Zahlen zu bevorzugen oder zu meiden, war stärker als der gesteigerte Wille, richtig zu schätzen.

Die Bevorzugung und Benachteiligung von Schätzungszahlen wird aber, was Größe und Eigenart der Erscheinung anbetrifft, sicherlich beeinflußbar sein. Die technisch wichtigsten Einflußfaktoren sind:

a) Verkleinerung des Schätzungsbereiches durch Verfeinerung der Skala mittels Hilfspunkten oder Hilfslinien (Verkleinerung der „Auswahl in Schätzungszahlen").

b) Verkleinerung der Schattenbreite des Zeigers bei den „Bunge-Waagen". (Bei anderen Waagen kann auch der Zeiger selbst verfeinert werden.) Die Schattenbreite beträgt in den meisten Fällen 10% des Schätzungsbereiches, gelegentlich aber merklich mehr.

Für die Untersuchung der Beeinflussung durch feinere Skalen erhielt ich aus einem anderen mikroanalytischen Laboratorium (Leiter Dr. *H. Gubser*) entsprechendes Untersuchungsmaterial. Damit konnte ich gleich zwei besonders wichtige Fragen beantworten, und zwar die nach dem Einfluß einer Fünf-Mikrogramm-Graduierung und die nach dem Einfluß eines Nonius. Die Auswirkung dieser Hilfsmittel ist, wie zu erwarten, sehr groß.

Die vorher ausgeprägt einseitigen Ablesungen werden jetzt zu einwandfrei zweiseitigen, mit den typischen Vorzugszahlen 0—2—5—8. Die seit vielen Jahren typisch individuelle Schätzungs-Charakteristik wird

vollständig verändert. Daß der Nonius eine maximale Wirkung auf die Schätzungsverhältnisse ausübt, war vorauszusehen, aber selbst mit diesem „unfehlbaren" Hilfsmittel wird das Phänomen der bevorzugten und vernachlässigten Schätzungszahlen noch nicht völlig ausgeschaltet. (Die Häufigkeit der Schätzungszahlen 1 und 8 verhält sich wie 1:3. Siehe Abb. 32.)

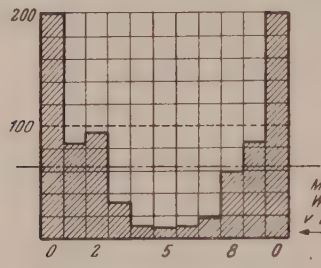


Abb. 29. Schätzungs-Charakteristik eines Analytikers aus dem Jahre 1944 (Benützung einer Bunge-Waage).

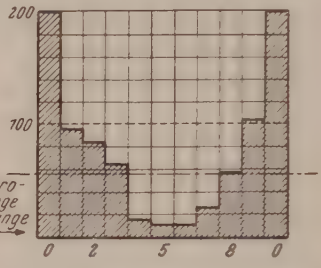


Abb. 30. Schätzungs-Charakteristik desselben Analytikers aus dem Jahre 1951 (Benützung der gleichen Waage). Auffallend ist die Konstanz der Charakteristik während 7 Jahren.

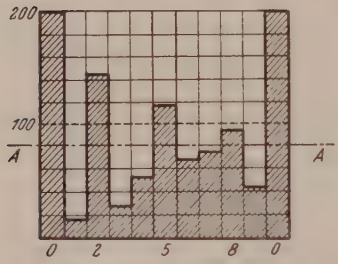


Abb. 31. Schätzungs-Charakteristik desselben Analytikers bei Benützung einer Mikrowaage mit einer Fünf-Mikrogramm-Graduierung (Mettler-Waage).

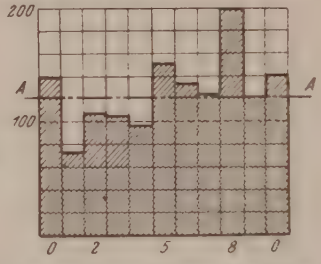


Abb. 32. Schätzungs-Charakteristik desselben Analytikers bei Benützung einer Mikrowaage mit Nonius (Mettler-Waage).

Abb. 29 bis 32. Schätzungszahlen-Statistiken aus einem anderen Mikro-analytischen Laboratorium, Leitung: Hr. Dr. *Gubser*.

Die Abb. 33 zeigt noch eine Schätzungszahlen-Charakteristik von einem Analytiker, der auf der Mikrowaage mit Absicht nur die geraden Schätzungszahlen benützte. Es scheint, daß die Verteilung der geschätzten Zahlen relativ besser ist, als bei den anderen „ein-Punkt-orientierten" Ablesungen.

Nach den bisherigen Ausführungen dürfte es selbstverständlich sein und auf Grund weiterer Untersuchungen können wir auch behaupten, daß, wo immer Zahlen geschätzt werden, auch Schätzungsanomalien auftreten. In der Literatur fand ich den ersten Hinweis, daß die Erscheinung der zahlenmäßigen „Öfters-Urteile" und „Selten-Urteile" schon früher beobachtet wurde (allerdings bei ganz anderen Messungen und

Statistiken), in einem Büchlein der „Sammlung Göschen“[1]. Einige weitere, ältere Originalarbeiten (z. T. aus dem Jahre 1889)[2–4] waren mir nicht zugänglich. Die einzige Arbeit über das vorliegende Thema, die mir erreichbar war, ist von *Isaak Spielrain*[5] und trägt den Titel: „Über schwer zu merkende Zahlen und Rechenaufgaben“. Für uns ist da besonders das Kapitel 2 (S. 167) mit dem Thema: „Versuche zum Nachweis des Gefühltones der Zahlen“ von Bedeutung.

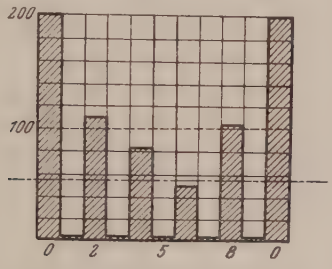


Abb. 33. Bewußtes Schätzen von nur geraden Schätzungszahlen.

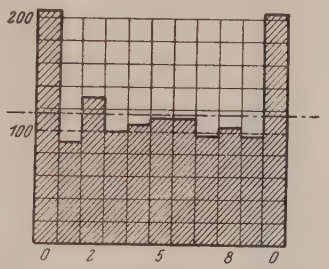


Abb. 34. Schätzen nach dem besten Schätzungsverfahren.

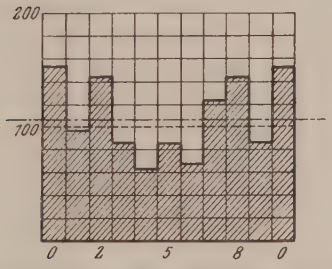


Abb. 35. Spektrometrische Kurven-Auswertung.

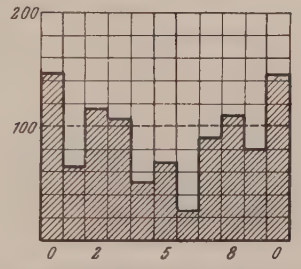


Abb. 36. Schätzen nach dem besten Schätzungsverfahren (gleicher Analytiker wie bei den Abb. 5 bis 8).

In dem erwähnten Büchlein führt *Th. Erismann* einige wenige Beispiele an, die sich auf Altersangaben stützen. Zwei dieser Kurven haben wir interessehalber übernommen (Abb. 23 und 24). Ein Vergleich dieser verschiedenartigen, inkommensurablen Schätzungsarten scheint unzulässig zu sein, ist jedoch überaus aufschlußreich. Die Abb. 23 stellt das Resultat der amerikanischen Volkszählung vom Jahre 1888 dar und zeigt uns nur die Altersgruppierung derjenigen Amerikaner, die zwischen 30 und 40 Jahre alt waren. Die Darstellung der Abb. 24 zeigt dagegen altrömische Altersangaben, so dargestellt, daß ähnlich wie bei den wägetechnischen Schätzungs-Statistiken nur die letzte Zahl eingetragen wurde. Dieses altrömische Zahlenmaterial stammt von Grabinschriften, wie sie im „Corpus inscriptionum latinarum“ zusammengestellt sind. Es ist auffallend, daß, trotz des anderen Zahlensystems,

die alten Römer der gleichen rätselhaften Tendenz unterlagen, bestimmte Zahlen zu bevorzugen oder zu meiden.

Es scheint, daß die Vorzugszahlen tatsächlich tief und fest im Unterbewußtsein verankert sind. Das macht sie noch viel geheimnisvoller. Besonders die Zahlen 0—2—8, etwas weniger die Zahl 5, sind, wie die Statistiken zeigen, universelle Vorzugszahlen.

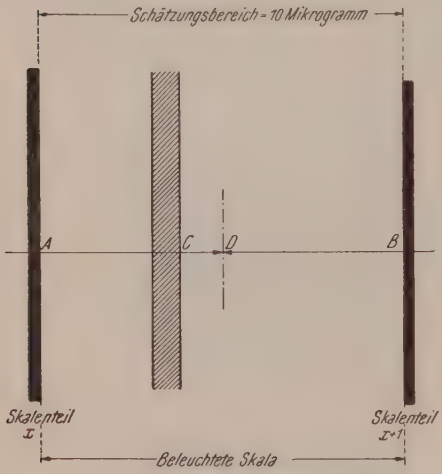


Abb. 37. Schätzungs-Situation.

Um die „Öfters-" und „Selten-Urteile" bei weiteren Schätzungsarten verfolgen zu können, habe ich noch Analysenmaterial aus einem Physiklaboratorium bezogen. In spektrophotometrischen Diagrammen wurden dort Kurvenpunkte ausgewertet. Bei diesen Auswertungen war der Physiker gezwungen, Zehntel-Millimeter zu schätzen, wobei das Schätzen mit mehr Muße geschehen konnte als beim Wägen, so daß wir vorweg bessere Kurven erwarteten. Die von uns aufgestellte Schätzungszahlen Statistik ist durch die Abb. 35 dargestellt. (Leicht vorherrschende Tendenz, einseitig abzulesen.) Daß auch hier die Zahlen 0—2—8 Vorzugszahlen sind, verwundert uns nicht mehr.

Die Auswirkung der Schätzungsfehler auf die analytischen Resultate.

Die Untersuchungen über die individuell bedingten Fehler zeigen, daß bei der schlechteren Schätzungsgruppe mit den einseitigen Ablesungen bis 80% der Schätzungen mit einem kleineren oder größeren Fehler behaftet sind. Der Maximalfehler dürfte zirka $\pm 4\,\mu g$ betragen (z. B. Abb. 1), der Großteil der Fehler hat die Größe 1 bis $3\,\mu g$. Genauere Kontrollen über die Fehlergrenzen bietet die lineare Darstellung der Schätzungszahlen-Statistik. Daraus ist zu entnehmen, daß bei den einseitigen Ablesungen, in der Annahme einer stetigen Verschiebung, die Maximalfehler nur zirka 2,5 bis $3\,\mu g$ betragen würden, und nicht vier. Die gleiche Beurteilung der Schätzungsfehlergröße bei den zweiseitigen Ablesungen zeigt, daß bei dieser Ablesungsgruppe besser geschätzt wird, denn der statistische Durchschnittsfehler beträgt nur zirka $1\,\mu g$.

Weiters ist zu untersuchen, wie sich ein zweimaliger maximaler Wagefehler von $4\,\mu g$, der sich zudem summiert, auf das Resultat einer C-H-Bestimmung auswirkt. Beträgt der totale Einwägefehler $8\,\mu g$, so ent-

spricht das bei einer Einwaage von 3 mg einem Resultatfehler von $\pm$ 0,27%. Nimmt man noch an, die durchschnittliche Größe des Kohlenstoffgehaltes sei rund 75%, so ergibt sich für die „psychologische Fehlergrenze" $\pm$ 0,20%, was überraschend hoch ist. Zu diesem „psychologischen Fehler" kommen dann noch die methodischen Fehler. Diese Überlegungen zeigen eindeutig, daß die psychologischen Fehler allein beim Wägen so groß sind, daß es sich lohnen würde, einmal gründlich die Frage nach der allgemeinen, alle Faktoren berücksichtigenden „*Größe der psychologischen Fehlergrenze*" verschiedener analytischer Methoden zu untersuchen.

Vergegenwärtigt man sich, daß sich methodische und psychologische Fehler gelegentlich mit extremen Werten addieren können, so wird es begreiflich, daß hin und wieder Resultate etwas außerhalb der „normierten" Fehlergrenzen liegen müssen. Die Frage nun, ob diese „Fehlanalysen" zu 3, 4 oder 5% an den gesamten Analysen beteiligt sind, bleibt noch offen.

Herrn Dr. *H. Gubser* möchte ich für die Überlassung von analytischem Belegmaterial danken.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit ist eine Mitteilung zum Thema „Mikroanalyse und angewandte Psychologie". Ziel der Arbeit ist die Erfassung der psychologisch bedingten Fehlergrenze mikroanalytischer Bestimmungen. Als erstes Problem wird das Schätzen beim Wägen behandelt. Es wird insbesondere eine auf chemisch-analytischem Gebiete noch nie erwähnte oder näher beschriebene Erscheinung, „*die Bevorzugung und Benachteiligung von Schätzungszahlen*" untersucht. Ausgedehnte Beobachtungen haben gezeigt, daß beim Wägen wesentliche, individuell bedingte Fehler gemacht werden. (Persönliche Fehlergrenzen der Analytiker.) Bestimmte Zahlen werden beim Schätzen fast völlig gemieden, andere außerordentlich bevorzugt. Es handelt sich um eine *unbewußte* Zahlenauslese oder Zahlenwahl. Die statistische Zusammenstellung geschätzter Zahlen wurde in zahlreichen Fällen graphisch dargestellt. Diese Schätzungszahlen-Charakteristiken sind subjektiv und in ihrer Eigenart (während mehrerer Jahre kontrolliert) konstant. Zur Beurteilung werden die subjektiv ähnlichen Schätzungszahlen-Charakteristiken in Gruppen zusammengefaßt (zwei Hauptgruppen). Faktoren, die die subjektive Schätzung beeinflussen können, werden näher untersucht. Um die Gefahr einzudämmen, die der Genauigkeit der Analysen durch die Bevorzugung und Benachteiligung von Schätzungszahlen droht, werden die Auswirkungen technischer Hilfen und Verbesserungen (Nonius und weitergehende Graduierung der Skalen) untersucht. Verfahrensmäßige Verbesserungen in bezug auf das Schätzen selbst werden vorgeschlagen. Die Untersuchungsergebnisse sind weitgehend durch graphische Darstellungen belegt. Verschiedene Vergleiche mit ähnlichen Statistiken, die von anderen

Arbeitsgebieten stammen, zeigen, daß die Erscheinung der Bevorzugung und Benachteiligung von Schätzungszahlen *universell* ist.

Für alle einwaage-empfindlichen Mikroanalysen ist das behandelte Problem von besonderer Bedeutung. Da sehr oft im Analysengange mehrmals gewogen werden muß, können die individuell bedingten Wägefehler relativ häufig einen Summenwert erreichen, der die Analysenresultate mit einem nicht mehr tolerierbaren Fehler belastet (bis 0,25%). Es ist möglich, daß viele der umstrittenen Fehlergrenzen von Mikromethoden wegen solcher individuell bedingter Fehler Anlaß zu Diskussionen geben.

Ohne neue verbesserte Mikrowaagen, d. h. Ultra-Mikrowaagen sind Ultra-Mikroanalysen undenkbar.

Summary.

This paper deals with the errors introduced into microanalytical work by the estimation of numbers on the scale of the common microanalytical balances. An extensive statistic study revealed that there exists an inconscientious preference for certain numbers which is characteristic and rather constant for each analyst. It is shown that errors introduced by this individual factor may add up to 0.25% e. g. in C-H-determinations. Methods for the elemination of such errors are discussed.

As a result of this study it appears that a further refinement of microanalytical methods (ultramicroanalysis) is only possible if these phenomena are considered in the future development of microanalytical work.

Résumé.

Le présent travail étudie le rôle des facteurs humains dans les erreurs commises au cours d'opérations microanalytiques et en particulier des pesées où la dernière décimale doit être estimée. On observe que certains nombres sont inconsciemment préférés ou évités. De statistiques effectuées sur un grand nombre de mesures et présentées sous forme de graphiques il découle qu'il s'agit là d'un phénomène subjectif et général, ce que confirme encore la comparaison avec d'autres champs d'activité où l'on pratique l'estimation. Les facteurs qui le conditionnent sont analysés et les moyens techniques et pratiques de les limiter étudiés. Le problème revêt une importance particulière pour les microanalyses qui exigent des pesées répétées où l'accumulation d'erreurs de source purement humains peut conduire à une imprécision qui n'est plus compatible avec la rigeur exigée (jusqu'à 0,25%).

Des ultramicroanalyses ne sont par conséquent concevables qu'avec des microbalances améliorées, c'est-à-dire avec des ultra-microbalances.

Bibliographie.

[1] *Th. Erismann*, Angewandte Psychologie. Bd. 774 der Sammlung Göschen, S. 11. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1920.

[2] Amer. J. Psychology **2**, 483 (1899); nach *I. Spielrain*.

[3] *A. Williams*, Scientific American Supplement 3, 16 (1889); nach *I. Spielrain*.

[4] *Dauber*, Fortschritte der Psychologie und ihrer Anwendungen 1, 83 (1912); nach *I. Spielrain*.

[5] *I. Spielrain*, Z. angew. Psychologie **14**, 146 (1919).

Department of Chemistry, The University, Birmingham 15, England.

The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds. II. The Determination of Fluorine*.

By

R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark, and (Miss) **A. Macdonald.**

(Received May 26, 1953.)

It is usually necessary to modify the conventional method for the determination of any particular element when fluorine is present. Furthermore, the determination of fluorine itself is complicated because of the difficulty of decomposing completely many of its compounds and the lack of convenient and precise methods for determining the fluoride ion resulting from the decomposition. Information in the literature on this subject is meagre; and those methods which we have attempted to apply have not proved satisfactory for a wide range of compounds. Some years ago we began a detailed investigation in an attempt to develop satisfactory methods for the analysis of fluorine-containing organic compounds. So far the determination of carbon and hydrogen[1] and the determination of fluorine[2–4] have been described. The present and subsequent papers will describe further methods of analysis as they are developed.

The method previously described[2] for the determination of fluorine, consists of decomposition with metallic sodium in a nickel bomb followed by precipitation of the fluoride so produced as lead chlorofluoride. The determination is completed either gravimetrically or titrimetrically according to the nature of the associated elements[3].

The method has been in routine use for a number of years, and has given satisfaction in all respects save one: it is necessary to take an amount of compound such that not less than 25–30 mg of fluorine are present. It is not possible to reduce the scale of the operation because a minimum volume of solution is obtained when the bomb is washed out. In certain cases it has not been possible to provide the requisite amount of

* The paper by *R. Belcher* and *R. Goulden*, Mikrochem. **37**, 679 (1951) is considered as Part I of this series.

compound for analysis, and the method then gives low results owing to the solubility of the precipitate. For example, when only 10 mg of fluorine are present the results are usually 1 per cent low on a compound containing 30 per cent of fluorine. It became necessary, therefore, to provide a method capable of dealing with truly micro quantities of fluorine.

Before the lead chlorofluoride method was adopted, an extensive examination had been made of several modifications of the thorium nitrate titration method, but all were rejected on the following grounds: the method is non-stoichiometric over the range 1 to 50 mg of fluorine, an increasingly negative error occurring as the fluoride ion concentration is increased. When more than ca. 400 μg of fluoride ion are present, thorium fluoride is precipitated and adsorbs indicator from the solution to form a pink coloured lake, which obscures the colour change of the indicator. This can be overcome by filtering the solution just before the end-point is reached[5]. Although the colour change is improved by this modification, a further source of error is introduced, namely, that the final titre is dependent, in a non-linear manner, on the volume of titrant added before filtration. The addition of starch solution prevents the precipitation of thorium fluoride for a short time[6,7], but improves neither the colour change nor the stoichiometry of the method. Reproducibility of all these modifications is rather poor. Some improvement can be observed after considerable practice has been obtained, particularly by a skilled operator, but we required a method which could be operated by comparatively inexperienced operators.

It is evident that if such a method is to be employed an empirical procedure must be followed. Reaction conditions must be standardised rigidly and, moreover, the fluoride ion concentration must be maintained at a fixed value. Alternatively, calibration curves could be prepared for a range of fluoride ion concentrations. In the case of the *Musgrave* and *Smith* modification[5], the volume of titrant added before filtration would then have to be related to the final titre. To achieve even reasonably satisfactory results, the fluorine content of the sample must be known fairly accurately, but even so, the method is not sufficiently flexible for routine use.

An examination of other methods indicated that only the thorium nitrate method was capable of use at the low concentrations involved[8] and several further modifications were studied including those using indicators other than Alizarin Red S. It may be mentioned that the latter was found preferable to Chrome Azurol S in agreement with *Willard* and *Horton*[9] and to all other indicators which were tried.

In the method reported by *Dahle*, *Bonnar* and *Wichmann*[10] errors caused by difficulty in colour matching, and by nonstoichiometry are eliminated by making use of a back-titration technique. Satisfactory

results were obtained by this method for pure solutions of sodium fluoride containing from 25 to 300 μg of fluorine. However, when sodium chloride, nitrate, or perchlorate was present in an amount comparable with that formed after fusion and acidification (ca. 0.001 mole), results were from 5 to 10% high. This effect may be due, of course, to the cation and not the anion.

It has been common practice to employ distillation from perchloric acid for the separation of fluoride ion from interfering substances, but the procedure is tedious, and not well adapted to routine use. Accordingly, other simpler means were sought to overcome the above-mentioned interference, and it was found that when an exactly similar amount of the appropriate sodium salt was added to the reference solutions, results were satisfactory.

The colours never match exactly, possibly owing to the nature of the precipitates which are formed under rather different conditions. With some practice the matching can be done without difficulty, but it is best to work at first with standard solutions, to obtain the necessary experience. One of us (E. F. C.) prefers to screen the indicator with a solution of Brilliant Cresyl Blue, but this is a case of individual colour response, since none of some other half-dozen operators finds any advantage.

When an organic compound containing nitrogen or sulphur is decomposed by alkali metal fusion, cyanide or sulphide is formed. Cyanide and, to a much lesser extent, sulphide interfere in the reaction by affecting the end-point. Attempts were made to overcome such interference by removing sulphide or cyanide as the insoluble silver salts, but were unsuccessful since the precipitates proved extremely difficult to filter and wash. Hydrogen peroxide was effective in decomposing these ions, and gave satisfactory results with synthetic solutions. With actual samples the results were poor. This effect was traced to oxidation of ethanol (used to destroy the alkali metal) to acetate ion which interfered in the titration because of its buffering effect. Nitrogen passed through the acidified solution was effective, but took at least 1 hour in the cold, and 15 minutes at 50° C. Finally, controlled heating was found to expel hydrogen cyanide and sulphide without affecting the fluoride.

Although compounds containing arsenic and phosphorus have not yet been encountered, the method was tried in the presence of these elements. It was known that such compounds under the fusion conditions used, form mainly arsenides, phosphides, and elemental arsenic. These compounds would not interfere because the hydrides would be evolved on treating with water, and elemental arsenic would be filtered off with the carbon. However, it was found that arsenate and phosphate were also formed in amounts sufficient to interfere seriously with the titration. We hope to address ourselves to this problem at a later date.

Although the fusion with sodium is normally sufficient to decompose most compounds, we have found recently that certain fluorocarbons are so resistant that decomposition is not complete even at elevated temperatures, and it is then necessary to use potassium. As a matter of routine all fluorocarbons are now decomposed in this way.

The test solution then contains potassium instead of sodium chloride and fluoride, and the method gives erratic results. It is difficult to match the colours and the results are low. It is necessary, therefore, a) to use standard potassium chloride in the comparison solution, b) to use potassium fluoride for the back-titration.

Potassium fluoride of primary standard grade is not obtainable and it is necessary to standardise the solution externally. It is clearly impossible to standardise with the thorium nitrate procedure because the latter must in turn be standardised against sodium fluoride. The lead chlorofluoride method could be used, but we found it more convenient to apply a more recent method in which fluoride is precipitated with an excess of standard calcium chloride and back-titrated with ethylenediamine tetraacetic acid[11].

Typical results are given in Table I.

Table I.

	F present (%)	F found (%)	
		*A**	*B**
m-Trifluormethyl benzoic acid	30.0	29.8	29.6
Tetra-p-fluorophenyl ethylene	18.8	18.4	18.7
o-Fluoromandelic acid	11.2	11.3	—
Benzotrifluoride	39.1	39.0	38.7
Heptafluorobutyric acid	61.8	61.5	61.6
Perfluoro-1:2-e. c.-Dicyclohexylethane	74.6	74.2	74.3
2-Acetamino 5-nitro benzotrifluoride	23.0	22.7	22.6
Trifluoracetamide	50.4	50.2	50.1
N-Trifluoracetyl p-chloraniline	25.5	25.6	26.0
Tosyl ω-trifluoro m-cresol	18.0	17.8	18.0
p-Fluoro-p′-amino diphenyl sulphate	8.1	8.0	8.3

* Columns *A* and *B* signify aliquots taken from the same sample.

Experimental.

Indicator: A 0.05% solution of Alizarin Red S in distilled water.

Sodium fluoride solution (25 μg F^- per ml): 55.26 mg of pure sodium fluoride were dissolved in distilled water, and diluted to 1 litre. The solution was stored in a polythene bottle.

Potassium fluoride solution (25 μg F^- per ml): 77 mg of potassium fluoride were dissolved in water and diluted to 1 litre. The solution was standardised by an independent method[11], and stored in a polythene bottle.

Thorium nitrate solution (ca. 0.001 M): 0.76 g of pure thorium nitrate tetrahydrate was dissolved in water and diluted to 1 litre.

Hydrochloric acid 0.05 N.

Sodium hydroxide 0.05 N.

Sodium chloride (0.05 N): 2.9227 g of Analar sodium chloride were dissolved in distilled water, and diluted to 1 litre.

Potassium chloride (0.05 N): 3.7277 g of potassium chloride were dissolved in distilled water, and diluted to 1 litre.

Hoppner's indicator: A. 0.2 per cent solution of bromocresol green in ethanol. B. 0.2 per cent solution of methyl yellow in ethanol. 4 parts of A are mixed with 1 part of B.

Fusion Procedure: 3 to 5 mg of the sample were weighed out, and transferred to the cup of the nickel bomb[2].* Metallic sodium (30–40 mg), or potassium if the substance is a fluorocarbon, was added in the form of small pellets. A copper washer, which had been cleaned by heating to redness and immersing in ethanol, was placed in position, and the lid of the bomb screwed down tightly. The bomb was placed in a furnace maintained at 600° to 650° C for approximately one hour.

After this time, the bomb was removed, and allowed to cool. The lid of the bomb was removed and any material adhering to the underside was washed into a 100-ml beaker with a fine jet of water. The cup was placed in the beaker and 1 ml of ethanol added carefully. This was allowed to stand for 5 to 10 minutes, and then stirred with a nickel rod. After standing for 3 minutes, 2 or 3 drops of water were added at intervals, to complete destruction of the sodium. The contents of the bomb were emptied into the beaker, the bomb was washed thoroughly inside and outside, and removed from the beaker. The solution was made up to 100 ml and filtered through paper into a dry apparatus. The first few ml were rejected.

Titration Procedure (Nitrogen and sulphur absent): A 20-ml aliquot of the alkaline fluoride solution was transferred to a 50-ml Nessler cylinder and titrated with 0.05 N hydrochloric acid using Hoppner's indicator, until the colour matched that of a comparison tube containing the same volume of distilled water and the same amount of indicator.

A further 20-ml aliquot was taken and an amount of 0.05 N hydrochloric acid added, calculated from the previous titration, to make the total acidity equal to 2.50 ml of 0.05 N acid. A comparison tube was prepared containing distilled water, 2.50 ml of 0.05 N hydrochloric acid, and a volume of 0.05 N sodium or potassium chloride equal to the volume

---

* The sealing nut of the bomb is now constructed of Firth-Brown "NACCH" $4^1/_2$% Ni—Cr steel. This metal gives a better seal than that recommended previously. The bomb is manufactured by Charles W. Cook and Sons, Ltd. Perry Bar, Birmingham 22 B.

of hydrochloric acid required to neutralise the first aliquot. 1.0-ml portions of Alizarin Red S indicator solution were added to both solutions. The unknown solution was titrated with thorium nitrate solution from a Grade A macro burette until a pronounced pink colour was obtained, and the solution was then diluted to 50 ml with distilled water. Exactly the same volume of thorium nitrate solution was added to the comparison solution, which was titrated with standard sodium or potassium fluoride solution, adding distilled water from time to time so that the volume was 50 ml at the end-point, until the colours of the unknown and comparison solution matched. Since the colours are rather difficult to observe, it was found necessary to titrate against a white background in diffuse daylight, or in light from a "daylight" fluorescent tube.

Nitrogen or sulphur present:

A 20-ml aliquot was titrated as before with standard hydrochloric acid. Two further 20-ml aliquots were transferred to 100-ml beakers, and sufficient 0.05 N acid was added to neutralise and give an excess of 2.5 ml. The beakers were covered with watch-glasses, the contents boiled gently for 15–30 sec. and then allowed to cool to room temperature.

One solution was neutralised with 0.05 N sodium hydroxide solution. This solution was then discarded. The same amount of sodium hydroxide solution was added to the second solution, followed by 2.5 ml of 0.05 N hydrochloric acid. The determination was then completed as before.

Whe wish to express our thanks to the following organisations for grants which enabled this work to be undertaken: to the British Council (E. F. C.), to the Government Awards Branch, F. E. T. S., (S. J. C.) and to the Department of Scientific and Industrial Research (A. M.).

Thanks are also due to Professor *M. Stacey*, F. R. S. and to Dr. *J. C. Tatlow* for their interest in the work and for the provision of compounds.

Summary.

The compound is decomposed by fusion with metallic sodium or potassium in a nickel bomb of special design, and the fluorine is titrated with thorium nitrate solution. Several modifications of this titration procedure were first examined as a means of completing the determination, but only one was found suitable, i. e. back-titration of a comparison solution with a standard sodium fluoride solution.

When nitrogen and sulphur, which form cyanide and sulphide ions, are present, the procedure has to be modified slightly to overcome their interference.

Zusammenfassung.

Organische Fluorverbindungen werden durch Schmelzen mit metallischem Natrium bzw. Kalium in einer Nickelbombe besonderer Konstruktion zerstört und das Fluor mit Thoriumnitratlösung titriert. Einige Modifikationen

dieses Titrationsverfahrens wurden zunächst geprüft, aber nur eine davon erwies sich endgültig als für die Bestimmung geeignet: die Rücktitration einer Vergleichslösung mit einer Standardlösung von Natriumfluorid.

Bei Gegenwart von Stickstoff und Schwefel bilden sich Cyanid- bzw. Sulfidionen, deren störender Einfluß durch eine kleine Abänderung des Verfahrens ausgeschaltet werden muß.

Résumé.

Les composés organiques fluorés sont décomposés par fusion avec le sodium métallique ou le potassium dans une bombe de nickel de construction spéciale et le fluor est titré avec le nitrate de thorium en solution. Plusieurs modifications de ce mode de titrage furent d'abord examinées pour terminer le dosage, mais un seul fut trouvé convenable, le titrage par retour d'une solution de comparaison avec une solution de fluorure de sodium.

Quand l'azote et le soufre qui forment des ions cyanhydriques et sulfhydriques sont présents, le procédé doit être légèrement modifié afin d'empêcher leur interférence.

References.

[1] *R. Belcher* and *R. Goulden*, Mikrochem. **36/37**, 679 (1951).
[2] *R. Belcher* and *J. C. Tatlow*, Analyst **76**, 593 (1951).
[3] *R. Belcher*, *E. F. Caldas* and *S. J. Clark*, ibid. **77**, 602 (1952).
[4] *R. Belcher* and *P. I. Brewer*, Analyt. Chim. Acta **8**, 235 (1953).
[5] *W. K. R. Musgrave* and *F. Smith*, J. Chem. Soc. London **1949**, 3026.
[6] *W. Stross*, Metallurgia **36**, 346 (1947).
[7] *J. F. Ellis* and *W. K. R. Musgrave*, J. Chem. Soc. London **1950**, 1969.
[8] *S. J. Clark*, Ph. D. Thesis (Birmingham University), 1952.
[9] *H. H. Willard* and *C. A. Horton*, Analyt. Chemistry **22**, 1190 (1950).
[10] *D. Dahle*, *R. U. Bonnar* and *H. J. Wichmann*, J. Assoc. Off. Agric. Chem. **21**, 459 (1938).
[11] *R. Belcher* and *S. J. Clark*, Analyt. Chim. Acta, **8**, 222 (1953).

Department of Chemistry, The University, Birmingham 15, England.

The Micro-Determination of Chloride Ion Using an Amplification Procedure.

By

R. Belcher and **R. Goulden.**

(Received June 11, 1953.)

Introduction.

When a titrimetric process is used to complete the elementary analysis of an organic compound on the micro scale, it is generally convenient to use 0.01–0.02 N solutions. Under these conditions rather unfavourable titres are obtained for halogens other than fluorine, and the possibility of error is enhanced by the difficulty of detecting the end-point when the conventional indicators are used in conjunction with silver nitrate. Fortunately, the problem can readily be overcome in the case of the elements having the highest equivalent weights, bromine and iodine, by recourse to a suitable amplification process by which bromate[1] and iodate[2] are formed. The titration then resolves itself into a simple iodometric procedure yielding a six-fold titre.

It is not possible to oxidise the chloride ion in a similar way, but methods have been described whereby an amplification can be obtained by adding solid silver iodate to the chloride solution, filtering, and titrating the iodate formed in the metathesis, which is equivalent to the original amount of chloride ion present.

$$NaCl + AgIO_3 \rightarrow NaIO_3 + AgCl.$$

The procedure was described simultaneously by *Sendroy*[3] and by *Haslewood* and *King*[4], but in both cases it appeared unattractive, for the former used variable corrections to allow for the degree of completeness of reaction and the solubility of the reagent, whilst the latter considered only the solubility error, and employed a correction over a limited chloride ion range.

Sendroy's method was later modified by *Grangaud*[5] and was applied to the determination of chlorine in organic compounds using the *Pregl* method. Good results were obtained although no corrections were

employed. The method was also tried by *Grodsky*[6] who obtained good results on chloride and bromide solutions. On applying it to the analysis of organic compounds, however, he obtained unsatisfactory results for chlorine. With bromine-containing compounds the results were satisfactory provided that nitrogen was absent.

A similar method to the above, using mercurous iodate, has been described by *Avaliani*[7], but as far as is known it has not been applied to organic analysis. It would appear to have some advantages, because mercurous iodate is less soluble than silver iodate. Another possible reagent is mercuric iodate. The only difference from the preceding reagents is that one of the products of the metathesis, mercuric chloride, is soluble; it is only very slightly dissociated in solution, however, and the reaction

$$Hg(IO_3)_2 + 2\,NaCl \rightarrow 2\,NaIO_3 + HgCl_2$$

should go completely from left to right.

Table I. Determination of Chloride Using Silver, Mercurous and Mercuric Iodates.

Reagent Employed	Total Volume of Solution (ml)	Acid Present	Titre of 0.02 N Thiosulphate (ml)	Volume of 0.02 N Sodium Chloride (ml)	
				Taken	Found
Silver Iodate	33.0	1 ml N HNO_3	30.26, 30.32, 30.28	5.00	5.043, 5.053, 5.047
	26.5		24.16, 24.16	4.00	4.027, 4.027
	20.0		18.15, 18.25, 18.19	3.00	3.025, 3.041, 3.031
	13.3		12.24, 12.26	2.00	2.040, 2.043
	6.7		6.15, 6.13	1.00	1.025, 1.021
	50.0		7.12	1.00	1.187
Mercurous Iodate	33.0	1 ml N HNO_3	29.55, 29.56, 29.58	5.00	4.925, 4.927, 4.930
	33.0	0.16 ml N H_2SO_4	29.56	5.00	4.927
	33.0	None	29.60	5.00	4.933
	20.0	1 ml N HNO_3	17.77, 17.81	3.00	2.961, 2.968
	6.7	1 ml N HNO_3	5.92, 5.98	1.00	0.987, 0.997
Mercuric Iodate	33.0	None	29.80, 29.72, 29.80	5.00	4.967, 4.953, 4.967
	33.0	1 ml N HNO_3	26.26, 25.52, 25.06	5.00	4.377, 4.253, 4.177
	33.0	0.16 ml N H_2SO_4	25.24	5.00	4.207
	20.0	None	18.17, 18.10	3.00	3.028, 3.017
	20.0	1 ml N HNO_3	12.84	3.00	2.140

The results in the last column were obtained by dividing the thiosulphate titres by six (the amplification factor).

All three reagents have been examined. Although some work has already been done with silver iodate, it was included for the purpose of comparison and also to find the errors likely to arise when *Sendroy*'s corrections are not applied, as in the *Grangaud* method.

Determination of Chloride Using Silver, Mercurous and Mercuric Iodates.

Using the procedure of *Grangaud*, varying amounts of chloride solution were shaken with the solid iodate reagents, the excess solid iodates were filtered off and the filtrates titrated with thiosulphate solution. Some tests were carried out with mercurous iodate and mercuric iodate in which the nitric acid usually present was omitted. In other tests, the nitric acid was replaced by sufficient sulphuric acid to give a p_H of 2.2 to simulate the conditions employed by *Avaliani*[7].

Typical results are shown in Table I.

Tests Using an Alternative Procedure.

Using the silver iodate reagent, an attempt was made to avoid filtration by effecting the reaction in a standard flask and allowing the precipitate to settle before withdrawing an aliquot of the solution for titration. Settling took place very slowly and the solution was not clear even after 4 hours. Aliquots were withdrawn and titrated after 1, 2 and 3 hours respectively. The results were always too high and were not reproducible. Since this procedure proved to be useless, the results are not quoted.

Determination of Reagent Solubility.

Solubility tests on varying amounts of the three solid iodate reagents in 50-ml portions of neutral or acidified distilled water were carried out as detailed under "Experimental".

The results are shown in Table II.

Table II. Solubility Tests on the Three Iodate Reagents.

Reagent Tested	Amount Reagent Employed (mg)	Acid Present	Calculated pH	Titre of 0.02 N Thiosulphate (ml)
Silver Iodate	50	None		2.51
	20	None		2.67
	5	None		2.61
Mercurous Iodate	70	None		1.03, 1.04
	70	2 ml N HNO_3	1.4	0.92
	70	0.25 ml N H_2SO_4	2.2	0.90
	7	None		0.88, 0.98
Mercuric Iodate	70	None		2.43, 2.45, 2.50
	70	2 ml N HNO_3	1.4	1.24, 1.18
	70	1 ml N H_2SO_4	1.7	1.16
	70	0.25 ml N H_2SO_4	2.2	0.92
	7	None		2.39

Using the above thiosulphate titres, the water solubility, solubility product and concentration of iodate ion in solution for the various metal iodates have been calculated, and are given in Table III.

Table III. Solubility Results for the Three Iodate Reagents.

Reagent Tested	Mean Titre of 0.02 N Thio/50 ml solution (ml)	$[IO_3^-]$ g Ions/l	Solubility at Room Temp. mg/l	Solubility Product
Silver Iodate	2.60	$1.7 \cdot 10^{-4}$	49	$2.9 \cdot 10^{-8}$
Mercurous Iodate.....	0.96	$6.4 \cdot 10^{-5}$	24	$1.3 \cdot 10^{-13}$
Mercuric Iodate	2.44	$1.6 \cdot 10^{-4}$	44	$2.1 \cdot 10^{-12}$

The above results are used in the subsequent calculations partly because they have been obtained under similar experimental conditions to the chloride determinations, and partly because literature values for the solubilities or solubility products either show no real agreement or are not available.

Discussion and Conclusions.

Determination of Chloride.

It will be seen from Table III that the water solubilities of the three iodate reagents are appreciable. These solubility figures, however, do not apply to the determinations of chloride ion, since in this case the iodate ion produced in the metathesis serves to depress the solubilities of the reagents. For this reason, the procedure adopted by *Grangaud*, of diluting the chloride solution to a set normality of 0.003 N (1.06 mg Cl^-/10 ml of solution), has an advantage over the other methods reported, in that the errors due to the solubility of the reagent are standardised. The extent to which the reagent solubilities are depressed in the chloride determinations was calculated by the usual methods. The results are given below.

Table IV. Calculated Solubility of the Three Iodates under Different Conditions.

Compound	Conditions	Solubility g Ions/Litre	Remarks
$AgIO_3$	0.003 N Cl^-	$1.0 \cdot 10^{-5}$	6% of value in pure water
$AgIO_3$	0.0004 N Cl^-	$6.2 \cdot 10^{-5}$	36% of value in pure water
$Hg_2(IO_3)_2$	0.003 N Cl^-	$2.9 \cdot 10^{-8}$	0.05% of value in pure water
$Hg(IO_3)_2$	0.003 N Cl^-	$4.7 \cdot 10^{-7}$	0.3% of value in pure water

Referring back to Table I it will be seen that when using silver iodate reagent, the errors incurred are always positive. In the first five tests the *Grangaud* conditions were strictly applied, i. e. the chloride ion concentration prior to reaction was 0.003 N. In the last test with silver iodate, the chloride solution was diluted until it was only 0.0004 N.

Thus from Table IV at the 0.003 N concentration, the error due to reagent solubility should cause the results to be about 0.3 per cent high. Without allowing for this correction, the results in Table I using silver iodate vary from about 0.9 per cent high at the 3.5 mg Cl^- (5 ml of 0.02 N) level to 2.3 per cent high at the 0.7 mg Cl^- (1 ml of 0.02 N) level.

In the last silver iodate test in Table I, where the chloride ion concentration was 0.0004 N, the solubility error, because of the sixfold increase in solubility and the larger volume of solution, should cause the result to be 15.6 per cent high. In actual fact the result is 18.7 per cent high.

When mercurous iodate is employed, negative errors are obtained. The reagent solubility under the test conditions is shown in Table IV.

Thus the reagent solubility can be ignored. From Table I it can be shown that the results, when using mercurous iodate, vary from 1.5 per cent low at the 3.5 mg Cl^- level to 0.8 per cent low at the 0.7 mg Cl^- level.

With mercuric iodate, the errors are negative at the 3.5 mg Cl^- level and positive at the 2.1 mg Cl^- level. It appears, however, that this reagent must be used with neutral chloride solution, for in the presence of acid the results are markedly below the theoretical.

From Table IV it can be seen that the reagent solubility can be ignored. In the tests carried out in the absence of acid, the results vary from 0.8 per cent low at the 3.5 mg Cl^- level to 0.8 per cent high at the 2.1 mg Cl^- level.

With all three reagents the errors become more positive as $[Cl^-]$ decreases. This is probably due to the fact that the same amount of wash solution is used, regardless of the amount of solution.

Determination of Reagent Solubility.

From Table II it can be seen that in each case, more or less constant titres are obtained regardless of the amount of reagent employed in the tests. This indicates that all three reagents are free from occluded potassium iodate, for were any of this contaminant present, the titres obtained would vary with the amount of solid iodate employed. It will be noted that the solubility of mercuric iodate is markedly depressed in the present of acid.

General Conclusions.

All three reagents appear to give roughly the same order of error (ca. 0–2 per cent) when used for determining chloride ion in the 0.7–3.5 mg

range, by the *Grangaud* procedure. In the case of silver iodate, because of the greater solubility of the reagent under the test conditions, strict control of solution volume is essential. With the other two reagents, particularly the mercurous iodate, deviation from the 0.003 N condition should not introduce so much error. Whilst the results obtained using mercuric iodate are slightly more accurate than with the other reagents, this compound has the disadvantage that it cannot be used in the presence of acid. The individual titrations appear to be highly reproducible, the mean deviation of the results in multiplicate determinations being of the order of $\pm 3\,\mu g$ calculated as chloride ion. The precision of these three amplification methods is probably sufficient to warrant their application to organic micro-analysis. If corrections for reagent solubility and reaction stoicheiometry were to be employed, quite accurate results could be obtained.

Experimental.

Preparation of the Iodate Reagents.

To an aqueous solution of potassium iodate was added slowly and with stirring an aqueous solution containing sufficient silver, mercurous or mercuric nitrate for stoicheiometric reaction. After stirring the solution for five minutes, the precipitate was washed by decantation with three or four 600-ml lots of distilled water, filtered through a Büchner funnel, drained and then washed with six 100-ml lots of distilled water. The precipitate was then dried *in vacuo* at room temperature, ground to a fine powder and stored in an amber bottle.

It was found necessary to filter the mercurous nitrate solution before use because of the presence of a small amount of the basic nitrate arising from hydrolysis. In the case of the mercuric nitrate solution a little dilute nitric acid had to be added in order to effect complete dissolution of the salt.

The amounts of reagents employed were as follows:

For silver iodate: 10.5 g potassium iodate in 300 ml water plus 8.5 g silver nitrate in 200 ml water.

For mercurous iodate: 7.1 g potassium iodate in 200 ml water plus 9.3 g mercurous nitrate monohydrate in 800 ml water.

For mercuric iodate: 14.3 g potassium iodate in 300 ml water plus 10.8 g mercuric nitrate in 400 ml water.

Determination of Chloride (Grangaud Procedure).

An accurately known volume (1–5 ml) of exactly 0.02 N sodium chloride solution was transferred by microburette to a 50-ml graduated

stoppered cylinder. After the addition of 1 ml of N nitric acid, the solution was diluted with distilled water until the concentration of chloride ion was 0.003 N (i. e. 1.06 mg Cl^-/10 ml). Some 70 mg (at least twice the stoicheiometric amount) of the solid powdered iodate reagent were added by microspatula and the solution was shaken for three minutes. After rinsing down the sides of the cylinder with 1 ml of diluted ethanol (2:1), the solution was filtered directly into a 150-ml conical flask by suction through a *Pregl* filter tube having a compact 2-mm asbestos pad. The filtration rate was about 5 ml/minute, and the siphon tip was kept about 2–3 mm below the level of the liquid in the cylinder throughout the operation. The cylinder was then rinsed with three 1-ml lots of the diluted ethanol, the *Pregl* filter tube with one lot of 1 ml and the sides of the conical flask with one lot of 1 ml.

After the addition of 10 ml of N sulphuric acid and 0.2 g of solid potassium iodide, the filtrate was titrated with 0.02 N sodium thiosulphate solution using five drops of one per cent aqueous starch suspension as indicator. As the end-point was approached, the thiosulphate solution (standardised against standard potassium iodate solution under similar conditions) was added at a rate of one drop every 10–15 seconds.

Determination of Reagent Solubility.

A known amount (generally 7 to 70 mg) of the solid powdered iodate reagent was added to 50 ml of distilled water (containing, in some tests, small amounts of nitric or sulphuric acid) in a 50-ml stoppered cylinder. The cylinder was re-stoppered and shaken for three minutes. Filtration, rinsing and titration with 0.02 N sodium thiosulphate solution, were then effected as above.

Summary.

A comparative study has been made of the use of silver iodate, mercurous iodate and mercuric iodate for the determination of the chloride ion on the micro scale. The principle of the method is that the sparingly-soluble iodate reacts with the chloride ion to produce an equivalent amount of iodate ion. After filtration of the solution the iodate ion is titrated iodometrically, a six-fold amplification of titre being obtained.

All three of the reagents give results of similar accuracy. Mercuric iodate is slightly superior in this respect to the other two reagents, but has the disadvantage that it cannot be used in acidic solutions. The results obtained are very reproducible, but deviate up to two per cent from the theoretical, depending upon the chloride ion concentration in the range 0.7–3.5 mg.

Zusammenfassung.

Es wurden vergleichende Untersuchungen über die Verwendung von Silber-, Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Jodat zur Mikrobestimmung von Chlorionen durchgeführt. Das Prinzip der Methode beruht auf der geringen Löslichkeit dieser Jodate, die mit Chloridionen unter Bildung äquivalenter Mengen freier Jodationen reagieren. Nach Filtration der Lösung werden diese jodometrisch titriert, wobei sich der sechsfache Titer ergibt.

Alle drei Reagenzien geben Resultate ähnlicher Genauigkeit. Quecksilber(II)-Jodat ist den beiden anderen Salzen etwas überlegen, hat aber den Nachteil, daß es in saurer Lösung nicht verwendbar ist. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar, liegen aber bei Anwendung von 0,7 bis 3,5 mg Chloridionen bis zu 2% über der Theorie.

Résumé.

On a fait une étude comparée pour l'emploi de l'iodate d'argent, de l'iodate mercureux et de l'iodate mercurique pour le dosage de l'ion chlorhydrique à l'échelle micro. Le principe de la méthode est que l'iodate peu soluble réagit sur celui-ci pour produire une quantité équivalente d'ion iodique. Après filtration de la solution, ce dernier est dosé iodométriquement, ce qui amplifie le titre de six fois. Ces trois réactifs donnent des précisions du même ordre. L'iodate mercurique est légèrement supérieur aux deux autres à cet égard mais il présente l'inconvénient de ne pouvoir servir en solution acide. Les résultats obtenus sont très reproductibles mais s'écartent de 2% au maximum de la théorie suivant que la concentration en ion chlorhydrique est comprise dans le domaine 0,7—3,5 mg.

References.

[1] *J. F. Alicino, A. Crickenberger* and *B. Reynolds,* Analyt. Chemistry **21**, 755 (1949).

[2] *T. Leipert,* Mikrochim. Acta **3**, 73, 147 (1938).

[3] *J. Sendroy* Jr., J. Biol. Chem. **120**, 405 (1937); **127**, 483 (1939).

[4] *G. A. D. Haslewood* and *E. J. King,* Biochem. J. **30**, 902 (1936).

[5] *R. Grangaud,* Bull. soc. chim. France **10**, 236 (1943); Abstr.: Analyst **70**, 144 (1945).

[6] *J. Grodsky,* Analyt. Chemistry **21**, 1551 (1949).

[7] *K. Avaliani,* Zavodskaya laboratorija **12**, 179 (1946); Abstr.: Analyst **72**, 370 (1947).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

Symposium on Analytical Chemistry 1954

organised by the

Midlands Society for Analytical Chemistry.

Arrangements for the symposium on Analytical Chemistry to be held in the University of Birmingham between August 25th to September 1st, 1954 are progressing and it is now possible to make an interim announcement.

Lectures. There will be three or four plenary lectures. The other lectures will be divided into two distinct categories.

1. Original and unpublished work.

2. Authoritative survey of recent advances in specialised fields of Analytical Chemistry and industrial analysis.

These will include papers presented by a number of chemists of international repute.

Exhibition. There will be an exhibition of specialised apparatus by the trade and demonstrations of special techniques. There will also be on view a collection of rare old chemistry books which will include the Joseph Priestley collection.

Visits of scientific and non-scientific interest will be arranged. There will also be various social functions during the period of the symposium.

J. W. Robinson, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C.,
(Hon. Secretary),
Post Office Engineering Department,
Birmingham, 9, England.

Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists.

Summer Meeting of the Biological Methods Group.

The Summer Meeting of the Biological Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held on Friday, June 19th, 1953, and 28 members and guests attended.

After lunching together at the Byfleet Hotel, the party paid a most interesting visit to the Ministry of Agriculture and Fisheries' Veterinary Laboratory, New Haw, Weybridge, Surrey, and were shown various aspects

of the work in progress. Departments visited included Biochemistry, Manufacture of Vaccines, Tuberculin Production, Poultry Diseases and Manufacture of S. 19 Brucella abortus vaccine.

The meeting concluded with a vote of thanks to the Director, Dr. *Stableforth*, and his colleagues for their hospitality, moved by Dr. *Collier*, Chairman of the Group.

Eine Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

wurde in einer feierlichen Sitzung, die am 20. Juni 1953 im Hause der Chemie zu Paris stattfand, gegründet. Ziel dieses losen Zusammenschlusses technisch-wissenschaftlicher Vereine ist es, die europäische Zusammenarbeit auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens und der Verfahrenstechnik zu fördern. Die Gründung geht zurück auf Bestrebungen, die 1951 begannen, die 1952 anläßlich des Europäischen Treffens für chemische Technik und der *Achema X*-Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen in Frankfurt a. M. konkrete Formen annahmen, und nun zu diesem ermutigenden Erfolg führten.

An der Gründung beteiligten sich folgende Vereine:

Asociación Nacional de Químicos de España, Madrid,
Association des Ingénieurs et Techniciens Chimistes de Belgrade, Belgrad,
Colegio de Ingenieros industriales, Madrid,
Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main,
Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main,
Instituto de Ingenieros Civiles de España, Madrid,
Kemian Keskusliitto-Kemiska Centralförbundet, Helsinki,
Nederlandse Chemische Vereeniging, 's-Gravenhage,
Sociedade Portuguesa de Quimica e Fisica, Porto,
Société de Chimie Industrielle, Paris,
Société des Ingenieurs Civils de France, Paris,
Schweizerischer Chemiker-Verband, Zürich,
Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, Zürich,
Schweizerischer Ingenieur- und Architektenverein, Zürich,
Verein Deutscher Ingenieure, Fachgruppe „Verfahrenstechnik", Frankfurt am Main.

Weitere zahlreiche technisch-wissenschaftliche Vereine werden in Kürze ihren Beitritt vollziehen, u. a. aus Norwegen, Dänemark, Luxemburg, Österreich.

Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen wählte zu Mitgliedern des Direktions-Komitees, das für die Tätigkeit der Föderation verantwortlich ist, die Herren *Herbert Bretschneider*-Deutschland, *Hans C. Egloff*-Schweiz, *Francis A. Freeth*-Großbritannien, *Jean Gérard*-Frankreich.

Das Generalsekretariat der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen befindet sich in Paris, Maison de la Chimie, 28 Rue Saint-Dominique, und in Frankfurt a. M., Dechema-Haus, Rheingau-Allee 25.

Buchbesprechungen.

G. Charlot und *R. Gauguin:* **Les méthodes d'analyse des réactions en solution.** Mit 242 Abb., VIII, 328 S. Paris: Masson et Cie. 1951. ffr. 2200,—.

Das vorliegende Buch gehört zur Reihe der von *G. Charlot* und Mitarbeitern verfaßten, ausgezeichneten Darstellungen von Teilgebieten der anorganisch-chemischen Analyse. Es ist ein kurzgefaßtes Übersichtswerk über die modernen Methoden der Bestimmung der Formeln gelöster Verbindungen sowie der Reaktionskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten.

Ein einleitendes Kapitel gibt in knapper, aber prägnanter Weise die grundsätzlichen Typen von Reaktionen an, wie sie in einer Vorlesung über analytische Chemie behandelt werden müssen. Eine Tabelle der Gleichgewichtskonstanten und der Redoxpotentiale für eine große Zahl von Reaktionen vervollständigt das Werk. Instrumentalmethoden werden soweit besprochen, daß der Fachmann aus den angeführten Spezialwerken sich mit Verständnis über alle Einzelheiten unterrichten kann.

Der Zweck eines solchen Buches bestimmt seinen Charakter. Für den Anfänger ist es nicht gedacht; dem erfahrenen Analytiker jedoch verhilft ein solches pfadweisendes Werk zu einer zeitsparenden Orientierung darüber, welche Methodik zur Lösung seines Problems voraussichtlich mit Erfolg herangezogen werden kann, ohne daß er langwierig in einem großen Handbuch nachschlagen muß. Die französischen Autoren haben der analytischen Chemie damit einen wertvollen Dienst geleistet. *F. Hecht*-Wien.

Friedrich Klages: **Lehrbuch der organischen Chemie.** In drei Bänden. 1. Band: Systematische organische Chemie. 1. Hälfte: *Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Sauerstoffverbindungen.* Mit 12 Abb. und 25 Tabellen. XV, 531 S. 2. Hälfte: *Stickstoff- und andere Nichtmetallverbindungen, Metallorganische Verbindungen, Cyclische Verbindungen u. a.* Mit 6 Abb. und 16 Tabellen. XV, 453 S. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1952 bzw. 1953. Gln. DM 68,— bzw. 62,—.

Von dem in einem Umfang von drei Bänden geplanten Werk liegen bisher die beiden Hälften des 1. Bandes vor. Der Aufbau dieses Lehrbuches unterscheidet sich grundlegend von den bekannten Büchern dieser Art, aber es kann wohl schon jetzt gesagt werden, daß dies nur zum Vorteil gereicht. Der Autor steht sicherlich mit Recht auf dem Standpunkt, es sei „heute nicht mehr möglich, theoretische Fragen im Rahmen der üblichen Lehrbucheinteilung in eine aliphatische, eine aromatische und eine heterocyclische Reihe erschöpfend zu behandeln, da ihre Darstellung jeweils die Kenntnis sämtlicher Verbindungsklassen der organischen Chemie voraussetzt". Demgemäß umfaßt der 1. Band in fünf Kapiteln der ersten Hälfte die Grundlagen

der organischen Chemie (Molekülbegriff, Elektronentheorie der Valenz, Zeitreaktion und Katalyse, Analyse und Konstitutionsermittlung usw.), die Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Sauerstoffverbindungen und Verbindungen mit mehreren Sauerstoff-Funktionen im Molekül und in weiteren sieben Kapiteln der zweiten Hälfte die organischen Stickstoffverbindungen, Schwefelverbindungen, die organischen Verbindungen der übrigen Nichtmetalle, metallorganische Verbindungen, Verbindungen mit anomalen Funktionen, cyclische Verbindungen und Reaktionen am Kohlenstoffgerüst. Für den 2. Band ist die Behandlung der theoretischen und allgemeinen organischen Chemie vorgesehen. Schließlich soll ein 3. Band folgen, der vor allem den organischen Naturstoffen und sonstigen Sondergebieten größeren Umfanges vorbehalten bleibt.

Der didaktische Vorteil dieser Einteilung ist einleuchtend: erst nach Kenntnis der Systematik der organischen Chemie ist ein eingehendes und wahrhaft fruchtbringendes Studium allgemein theoretischer Fragen und Probleme wirklich möglich. Gerade die Entwicklung der neueren Zeit mit ihrer mehr und mehr zur Geltung kommenden Tendenz zur Erforschung der Gesetzmäßigkeiten in Aufbau und Verhalten organischer Verbindungen gibt dieser Art der Lehre nicht nur ihre Berechtigung, sondern verleiht ihr starke Impulse. Man wird mit der Ansicht wohl nicht fehlgehen, daß der ungeheure Umfang des ganzen Lehrgebäudes nur so in anschaulicher und eindringlicher Weise dargeboten werden kann.

Der Autor hat sich der großen, ihm gestellten Aufgabe, soweit bisher ein Urteil möglich ist, in genialer Weise entledigt. Das nach seinem Abschluß sicherlich weit mehr als 2000 Seiten umfassende Werk wird dem Studierenden gewiß keine leicht zu bewältigende Arbeit, aber fundiertes Wissen und damit größten Nutzen bieten. Ohne Zweifel wird dieses Lehrbuch aber auch den Chemikern in Forschung, Lehre und Betrieb ein höchst geeigneter Helfer sein, sich über die moderne organische Chemie zu informieren.

M. K. Zacherl-Wien.

B. Lange (unter Mitwirkung von *H. Hirschmüller* und *K. Menzel*): **Kolorimetrische Analyse.** 4. neubearb. u. erweit. Aufl. Mit 105 Abb., XXIII, 395 S. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1952. Gln. DM 23,80.

Dieses Buch des Physikers und Konstrukteurs des bekannten „Lichtelektrischen Universalkolorimeters" hat in seinen früheren Auflagen zahlreiche Chemiker in die Praxis kolorimetrischer und photometrischer Analysenmethoden eingeführt. Es ist daher nicht erstaunlich, daß es nunmehr bereits in einer 4., neubearbeiteten und erweiterten Auflage vorliegt.

Der apparative Teil ist nach wie vor verhältnismäßig kurz gehalten; es wird bewußt auf eine so eingehende Darstellung der theoretischen Grundlagen und Fehlerquellen verzichtet, wie sie *G. Kortüm* in seinem bekannten Werk über Kolorimetrie und Spektralphotometrie gegeben hat. Leider werden fast nur deutsche Instrumente beschrieben.

Der Hauptteil des vorliegenden Buches befaßt sich mit einer sehr großen Zahl von Bestimmungsmethoden anorganischer und organischer Stoffe, u. a. mit einem besonderen Abschnitt über kolorimetrische Bestimmungen in Medizin und Biologie, einem Hauptanwendungsgebiet solcher Methoden. Daß noch nicht alle Arbeitsvorschriften überprüft worden sind, muß der Benützer des *Lange*schen Buches vor Augen haben, um sich gegebenenfalls vor Enttäuschungen zu bewahren. Es ist jedoch zu hoffen, daß eine 5. Auflage

auch in diesem Punkte wesentliche Fortschritte bringen wird. Jeder kolorimetrisch bzw. photometrisch arbeitende Analytiker wird das Werk gleichwohl in seiner neuen Auflage dankbar aufnehmen.

F. Hecht-Wien.

F. H. Pollard and *J. F. W. McOmie:* **Chromatographic Methods of Inorganic Analysis.** 192 S. London: Butterworths Scientific Publications. £ 30/-.

Ce nouvel ouvrage met surtout en valeur le côté analytique de la chromatographie sur papier, tant du point de vue qualitatif que quantitatif. On connait déjà les auteurs pour leur méthode d'analyse minérale combinant la chromatographie sur papier à l'analyse par gouttes. Cette technique très élégante est décrite en détails dans ce livre avec quelques autres méthodes de séparation et de détermination d'anions et de cations. La partie proprement technique fait suite à une entrée en matière relative à l'historique de la chromatographie et au rappel des principes d'adsorption de partage et d'échange qui régissent les phénomènes sur papier. La localisation et l'identification des zones chromatographiques constitue un important chapitre dans lequel les méthodes physiques et chimiques de localisation sont décrites. Dans ces dernières, les auteurs examinent les réactifs inorganiques (15) et les réactifs organiques (22) en décrivant leur mode de préparation et la manière de s'en servir ainsi que l'équipement nécessaire à la vaporisation. — Tout ce qui touche à la composition du papier, à sa préparation et son conditionnement en vue de la chromatographie, ainsi que le matériel à envisager pour celle-ci est décrit dans le détail. — Les auteurs s'étendent longuement ensuite sur le choix des solvants et sur les dix facteurs d'influence pouvant agir sur l'allure du chromatogramme des corps inorganiques. — Dans 17 tableaux ils mentionnent avec bibliographie les résultats des chromatographies d'ions inorganiques développés par 110 mélanges différents en mentionnant en outre fréquemment l'effet de l'addition d'eau, d'acide ou de solvents organiques supplémentaires ainsi que la nature des sels employés. Les Rf des 24 cations envisagés sont donnés dans 17 développants différents.

A cette partie générale fait suite la partie spéciale concernant la séparation chromatographique des cations et des anions. Deux techniques sont préconisées pour l'analyse de mélanges inconnus de cations sur papier: la première utilise une technique de vaporisation des taches chromatographiées par des réactifs spécifiques. Dans cette technique un seul développant est utilisé, le butanol mélangé à la butyle acétone. Trois groupes de chromatogrammes sont développés selon la nature de la solution initiale (X, Y, Z). Les cations sont répartis ainsi en cinq groupes. Ag, Pb, Hg, Sb, As, Tl—Cr, Mn, Cu, Co, Ni, Bi, Fe, Ti, U, Ce—Zn, Sn, Cd, Al, Ca, Ba, Sr, Mg—Na, K, Li et Mo, W, V. Un ensemble de 13 chromatogrammes et de 30 réactifs révélateurs suffisent à l'analyse d'un mélange aussi complexe. La deuxième technique d'analyse des cations est basée sur le fait que les cations migrent avec des vitesses différentes dans des solvants développants différents. Les trois développants essayés sont les mélanges 1° de butanol et de benzoyle acétone, 2° de collidine et d'acide nitrique et 3° de dioxane et d'antipyrine. Un tableau donne avec les Rf, les migrations de tous ces cations dans chacun de ces trois solvants.

Les anions sont analysés sous forme des sels de sodium. Sept développants différents sont nécessaires pour séparer ces éléments et leur localisation a lieu par vaporisation des taches. 22 réactifs sont recommandés à cet effet et leur préparation et mode d'emploi est précisé. Une mention spéciale est

faite des travaux sur les phosphates et leur identification. Une trentaine de pages de cet ouvrage sont consacrées à des techniques quantitatives de séparation et de dosage après chromatographie sur papier.

Le travail sur colonne et sur d'autres supports est aussi rappelé, enfin une vue d'ensemble de l'électromigration envisagée comme méthode analytique est donnée accompagnée une longue liste bibliographique des travaux les plus récents.

Ce livre est le premier manuel technique du travail chromatographique en chimie minérale, comprenant assez de théorie pour montrer toute la complexité des problèmes théoriques à la base de cette fructueuse technique analytique, et donnant tous les moyens pour en tirer le maximum de service. Le livre est conçu avec le désir de servir l'enseignement et la recherche. Il n'est pas douteux qu'un pareil guide ait auprès des analystes un succès certain.

A. Lacourt-Bruxelles.

F. Specht: **Quantitative anorganische Analyse in der Technik.** Untersuchungsmethoden für eine Auswahl anorganisch-technischer Produkte. Mit 32 Abb. und 24 Kurven, 236 S. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH. 1953. Ganzleinen DM 17,80.

Das Buch trägt den Untertitel „Untersuchungsmethoden für eine Auswahl anorganisch-technischer Produkte". Es bedeutet dies eine Begrenzung des Stoffes, durch die das Buch sehr an Wert gewinnt. Sämtliche in dem Buch aufgenommenen Verfahren werden in dem Laboratorium des Verfassers, dem anorganisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, laufend ausgeführt. In einer durch 20 Jahre fortgeführten Gemeinschaftsarbeit der analytischen Laboratorien aller Werke der ehemaligen I. G. Farbenindustrie A. G. wurden die besten Verfahren zur Untersuchung der Rohstoffe, Zwischenprodukte und fertigen Erzeugnisse ermittelt, bzw. ausgearbeitet. Aus diesem reichen Erfahrungsschatz hat der Verfasser einen Teil ausgewählt und durch eine stattliche Reihe empfehlenswertester moderner Verfahren ergänzt. Neben bewährten alten gravimetrischen und maßanalytischen Verfahren sind potentiometrische Titrationen, kolorimetrisch-photometrische und polarographische Bestimmungen in größerer Zahl aufgenommen. Sehr zu begrüßen ist der einleitende Abschnitt über die Probenahme. Auch in den folgenden Kapiteln, welche die Analyse einzelner Erzeugnisse behandeln, wird stets auf die Art der Probeziehung und die hierbei auftretenden Schwierigkeiten eingegangen, macht doch ein allzuleicht eintretender Fehler bei der Probenahme jede folgende noch so sorgfältige analytische Arbeit illusorisch.

Entsprechend dem Produktionsprogramm der Farbenfabriken Bayer umfaßt das Buch in den ersten vier Kapiteln Methoden für die Untersuchung von Laugen, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Salzsäure, Flußsäure, Fluorsulfonsäure, Salpetersäure, Ammoniumhydrogencarbonat, Kalium- und Natriumcarbonat, Alkalisulfate, -Sulfite, -Sulfide und -Dithionite, Chlorgas, Chlorprodukte (u. a. Chlorschwefelverbindungen) und Chloride. Die folgenden zwei Abschnitte sind den Chromgerbstoffen, bzw. Emailfritten und Emailfarbkörpern gewidmet, für die allgemein anwendbare Analysengänge beschrieben werden. Kapitel 7 und 8 sind der Untersuchung von Rohstoffen und Vorprodukten wie Vanadinschlacke, blei-, cadmium- und zirkonhaltigen Rückständen und Erzen gewidmet. Eingehend sind die Analysenverfahren für Flußspat, einfache und komplexe Fluoride behandelt, auf welchem

Gebiete der Verfasser durch eine größere Zahl von Veröffentlichungen bekannt geworden ist. Im folgenden Kapitel werden ausgewählte Methoden der Gasanalyse behandelt. Als letzter Abschnitt wird die Herstellung von Maßlösungen und die Rückgewinnung von Jod, Silber und Molybdän behandelt.

Den Mikroanalytiker wird vor allem interessieren, was an Mikromethoden in dem Buche zu finden ist: Mikromethoden stecken in jedem Abschnitt mitten unter den Makroverfahren, wie es eben der Zweck der Analyse, die Eigenschaften des zu analysierenden Stoffes und die Eignung der Methode erfordern. Eine Grenze zwischen Mikroanalytik und Makroanalytik gibt es hier nicht mehr. Gleichzeitig ist aber in dem Buche auch der Eigenart der in der Technik angewandten Mikromethoden dadurch Rechnung getragen, daß ihnen besondere Abschnitte oder Teile von Kapiteln gewidmet sind, z. B. ein Kapitel über photometrische Bestimmung der wichtigsten Elemente oder über Spurenbestimmung in Gasen, wie Kohlenwasserstoffe, bzw. Acetylen in Sauerstoff, Kohlenoxyd in Äthylen, Sauerstoff in Stickstoff und die elegante mikrodokimastische Bestimmung von Quecksilber in Luft.

Das Buch ist empfehlenswert für jeden Analytiker in der Technik, er wird stets eine für ihn brauchbare Methode finden; empfehlenswert aber, vielleicht noch mehr, für den Analytiker auf der Hochschule, dem das Buch einen Überblick gibt über die Analysenprobleme der Technik und die Möglichkeiten zu ihrer Lösung. Und drittens empfehlenswert für den Chemielaboranten, dem die klaren, verständlich geschriebenen Arbeitsvorschriften bei vielen Untersuchungen nützlich sein werden.

E. Abrahamczik-Ludwigshafen/Rhein.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52.